Vergleichende Untersuchungen über Quellung und Acetylierung von Cellulose

---

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der
philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Werner E. Hagenbuch
aus Aarau

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0085

Vergleichende Untersuchungen über Quellung und Acetylierung von Cellulose

---

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der
philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Werner E. Hagenbuch
aus Aarau

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. P. Ruggli.

Basel, den 20. Mai 1930.

Prof. Dr. H. Zörnig
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIII
Fasciculus Quartus.

MEINEN ELTERN

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel während der Zeit vom Oktober 1928 bis Mai 1930 ausgeführt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*,

auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit unternommen wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die vielen Anregungen und die unermüdliche Unterstützung, die er mir jederzeit gewährte.

Ebenso danke ich Herrn Dr. *Max Schenk* für seine stete Hilfsbereitschaft.

Vergleichende Untersuchungen über Quellung und Acetylierung von Cellulose.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil.

A. Allgemeiner Teil. 1. Über den Aufbau der Cellulose 535; 2. Die Hydroxylgruppen der Cellulose 537.

B. Spezieller Teil. 1. Die Additionsverbindungen der Cellulose 538; 2. Die Veresterung der Cellulose 539; 3. Beziehungen zwischen Laugeneinwirkung und Veresterung 541.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Natronlauge auf Viskose. 1. Die Quellung von Viskose 546; 2. Die Verbindungen der Viskose mit Natriumhydroxyd 548.

B. Die Veresterung der nativen Cellulose. 1. Einwirkung von Eisessig 550; 2. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid 551; 3. Vorbehandlung mit Natronlauge 553.

C. Die Veresterung von regenerierter Cellulose. 1. Einwirkung von Eisessig 557; 2. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid 559; 3. Acetylierung durch Eisessig und Essigsäure-anhydrid 561; 4. Wirkung der Vorbehandlung durch Natronlauge auf die Acetylierung 562; 5. Veresterung bei Gegenwart von Katalysatoren 566.

D. Die Kinetik der Veresterung 569. Zusammenfassung der Resultate 569.

Theoretischer Teil.

Die grosse Bedeutung, die die Acetyl-cellulose in den letzten Jahren erlangt hat, lässt es wünschenswert erscheinen, den Mechanismus der Acetylierung genau zu kennen.

Der Zweck vorliegender Untersuchung ist es, die Quellung und Acetylierung, einerseits von nativer Cellulose wie Baumwolle, und andererseits von regenerierter Cellulose wie Viskose oder Kupferoxydammoniakseide, bei systematisch abgeänderten Versuchsbedingungen, in ihrem zeitlichen Verlaufe zu verfolgen. Dabei soll insbesondere die Frage nach der Existenz von wohl definierten Acetatstufen, die bestimmten ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen, kritisch untersucht werden.

Um unsere Problemstellung richtig zu erfassen, ist es nötig, über die von anderen Forschern gewonnenen Hauptresultate und die daraus von ihnen gezogenen Schlussfolgerungen einen kurzen Überblick zu geben.

A. Allgemeiner Teil.

1. Über den Aufbau der Cellulose.

Die gewöhnliche Auffassung der Cellulose als hochmolekularer Stoff, entstanden durch den Zusammenschluss einer unbekannten Anzahl niedrig molekularer Grundkörper, wird gegeben durch die Formulierung

$$(C_6H_{10}O_5)_x$$

Diese sagt uns jedoch nichts über die Grösse von x, und sagt uns auch nichts aus über die Kräfte, die den Zusammenhalt des Grundkörpers zu einem komplizierten höheren Gebilde bewerkstelligen.

Entweder verbindet sich der Grundkörper, der seinerseits aus einem oder mehreren Glucoseresten bestehen kann, nach Art der Atome in der Molekel durch chemische Hauptvalenzen zu einem Polymeren. Es ist also die Polymerisation, die hier als Hauptmerkmal in den Vordergrund tritt. Oder aber man erklärt sich den Zusammenhalt durch Assoziation des Grundkörpers, indem man annimmt, dass Nebenvalenzen oder Gitterkräfte, wie sie in einem Krystall wirken, die Ursache seien. Dadurch gibt man die Selbständigkeit der Molekeln auf; es sind keine Makromolekeln, sondern nur Atomkomplexe in einem Raumgitter vorhanden.

In den letzten Jahren hat die Polymerisationstheorie durch die Arbeiten von *Staudinger*[1]) und seiner Schule und ganz besonders durch die neuesten Veröffentlichungen von *K. H. Meyer* und *Mark*[2]) an Bedeutung stark zugenommen. Weil diese Arbeiten die Gesamtheit der Resultate der Celluloseforschung am besten und vollständigsten zu deuten vermögen, seien sie hier kurz zusammengefasst wiedergegeben.

Cellobiosereste, als Grundbausteine angenommen, werden durch Sauerstoffbrücken, also Hauptvalenzen, zu langen Ketten, die in Richtung der Faserachse verlaufen, aneinandergelagert. Die Länge einer solchen Kette, die sich als digonale Schraubenachse ergibt, mag etwa 30—50 Glucosereste betragen. 40—60 solcher Ketten werden nun durch Nebenvalenzkräfte, die senkrecht zur Faserachse wirken und hervorgerufen werden durch die Zusammenwirkung der Hydroxylgruppen einerseits und der Sauerstoffbrücken andererseits, zu einem Krystalliten oder Micell zusammengehalten. Dieses hätte die Form eines Ellipsoides oder wäre, wie *Katz* und *Samwel*[3]) aus Messungen dünnster Acetylcelluloseschichten auf Wasser schlossen, draht- oder blattförmig.

Es herrscht also die Kombination: Hauptvalenzkräfte in der Faserrichtung (*b*-Achse) und Gitterkräfte in den beiden übrigen (*a*- und *c*-Achsen) senkrecht zur ersten stehenden. Das röntgenographisch bestimmte Elementarparallelepiped ist von monoklin quadratischer Form und enthält 4 Glucosereste mit 24 C- und 20 O-Atomen (Fig. 1). Zudem ist ein zweites genau gleiches Gitter so in das erste gestellt, dass dessen Ketten parallel zur *b*-Achse durch das Zentrum des Elementarparallelepipedes des ersteren und umgekehrt gehen. Es kommt somit in das Zentrum jedes Elementarwürfels ein Glucose-anhydridrest.

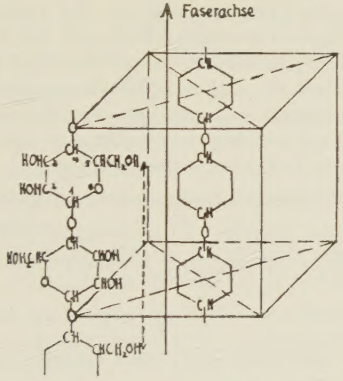

Fig. 1.

Die Röntgenuntersuchung, auf Grund deren eine krystalline raumgitterartige Struktur für die Cellulose festgestellt wurde, sagt jedoch nichts über die Kräfte aus, die zwischen den Atomkomplexen herrschen. Es ist deshalb begreiflich, dass noch vor nicht langer Zeit und gerade auf Grund dieses Nachweises nicht auf eine neue Gitterart mit Hauptvalenzketten in einer Faserrichtung geschlossen wurde, sondern dass man einfach die üblichen Molekelgitter mit den in ihnen wirkenden Kräften auf die Cellulose übertrug.

Wir kommen damit zu der zweiten Klasse von Forschern, die eine Assoziation eines Elementarkörpers von konstantem Polymerisationsgrad, deren Grad von äusseren Bedingungen abhängig ist, annehmen. Wesentlich ist für diese Auffassung, dass es bis heute noch nicht gelungen ist, Zwischenstufen zwischen hoch- und niedermolekularen

[1]) *Staudinger*, 2. Mitt. Helv. **7**, 23 (1924), bis 31. Mitt. **12**, 1107 (1929); B. **53**, 1073 (1920), bis 33. Mitt. B. **63**, 222 (1930).

[2]) *K. H. Meyer* und *Mark:* B. **61**, 593 (1928); Z. physikal. Ch. [B] **2**, 115 (1929).

[3]) *Katz* und *Samwel*, Naturwissenschaften **16**, 592 (1928).

Stoffen, etwa Ester oder Äther, von Octasacchariden zu isolieren. Molekularvalenzen sind also hier ausschliesslich für die Unfähigkeit dieser hochmolekularen Stoffe, zu verdampfen oder in Lösung zu gehen, verantwortlich. Es besteht demnach kein prinzipieller Unterschied zwischen gewöhnlichen Krystallen und krystallisierter Cellulose. Der molekulare Affinitätsausgleich[1]), also die Festigkeit des Molekelaggregates ist einerseits abhängig von der Bildung von Sauerstoffbrücken und andererseits von der An- oder Abwesenheit der Hydroxylgruppen.

Von den Ansichten über die Grösse des Grundbausteines, die sich meistens auf Abbauversuche stützen, seien nur einige wenige hervorgehoben. *Pringsheim*[2]) glaubt, dass das Cellosan, wie er das Glucose-anhydrid nennt, befähigt sei, zu assoziierten Gebilden zusammen zu treten. *Karrer*[3]) dagegen sieht den Cellobioserest als Elementarkörper der Cellulose an und glaubt aus vergleichenden Untersuchungen den Polymerisationsgrad mit 2 annehmen zu dürfen. Wir erhalten so eine dimere Anhydro-cellobiose. *Irvine*[4]) beschränkt die Zahl der Glucosereste auf drei.

Unter den Vorschlägen, die eine beschränkte Anzahl von Glucoseresten in der Cellulosemolekel annehmen, spielt die Zahl Vier eine besonders grosse Rolle, sie kehrt am häufigsten wieder. Schon *Herzog* und *Jancke*[5]) leiten aus ihren Röntgendiagrammen ab, dass die Cellulosemolekel eventuell identisch mit dem Elementarparallelepiped sein könnte, dass ihr demnach also 24 C- und 20 O-Atome zukämen. Auch die dimere Anhydrocellobiose von *Karrer* lässt sich schliesslich als ein aus vier Glucoseresten aufgebauter Körper denken. In Verbindungen der Cellulose mit andern Stoffen findet man ebenfalls ähnliche Verhältnisse. Bei der Reifung der Viskose entsteht nach längerer Zeit ein Xanthogenat, also ein Ester der Dithiokohlensäure, der einen Xanthogensäurerest auf ein $(C_6H_{10}O_5)_4$ enthält. Wir legen besonderen Wert auf die Annahme dieses Polymerisationsgrades. *Malm* und *Clark*[6]) haben auf Grund allerdings wenig gut fundierter Versuche über die Acetylierfähigkeit der Cellulose mit Essigsäure behauptet, die Cellulose sei ein Vielfaches eines Grundkörpers bestehend aus vier Glucoseresten — $(C_6H_{10}O_5)_4$ —. Inwiefern diese Schlussfolgerung unrichtig ist, ergibt sich aus unseren Untersuchungen, die im speziellen theoretischen Teil interpretiert werden.

Die Anhänger der Assoziationstheorie verfügen also im allgemeinen über weniger übereinstimmende Forschungsresultate als diejenigen, welche die Polymerisation zu langen Ketten befürworten.

2. Die Hydroxylgruppen der Cellulose.

Da wir es bei der Einwirkung von Lauge auf Cellulose und bei deren Veresterung hauptsächlich mit den Hydroxylen zu tun haben, rechtfertigt es sich, noch etwas ausführlicher auf diese Gruppen einzugehen.

Schon *Green*[7]) stellte die Forderung auf, dass die Cellulose entsprechend ihrer Fähigkeit, ein Trinitrat und ein Triacetat zu bilden, drei Hydroxylgruppen enthalten müsse. Darüber sind sich auch heute noch die meisten Forscher einig. Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, dass alle aufgestellten Strukturformeln darin übereinstimmen, dass sie zwei sekundäre und eine primäre OH-Gruppe enthalten. Sie sind es also, die die Möglichkeit der Alkoholatbildung, der Veresterung

[1]) *Bergmann*, A. **445**, 1 (1925).
[2]) *Pringsheim*, A. **448**, 163 (1926).
[3]) *Karrer*, Cellulosechemie **2**, 127 (1921).
[4]) *Irvine*, Soc. **121**, 1585 (1922).
[5]) *Herzog* und *Jancke*, Z. angew. Ch. **34**, 386 (1921).
[6]) *Malm* und *Clark*, Am. Soc. **51**, 274 (1929).
[7]) *Green*, Soc. **81**, 811 (1906).

und Verätherung usw. schaffen. Aber nicht nur diese rein chemischen Betätigungen ermöglichen die Hydroxylgruppen, sondern sie sind auch verantwortlich für die Adsorption von Feuchtigkeit und Farbstoffen und für die Nebenvalenzkräfte, welche die Ketten zu den Micellen zusammenhalten. Sie zeigen also eine polare Bindungskraft, wie sie in den erhöhten Siedepunkten der Alkohole und in verstärktem Masse beim Wasser infolge Assoziation zum Ausdruck kommt. Das gleiche gilt für die elektrostatische Quellung, als einer Anziehung der Dipole des Wassers an die Hydroxylgruppen. Diese ziehen sich im Krystallit an mit einer Kraft, die proportional mit der Zahl der aneinander gereihten Glucosereste zunimmt.

B. Spezieller Teil.

1. Die Additionsverbindungen der Cellulose.

Von der Cellulose mit Alkoholcharakter können wir erwarten, dass sie befähigt sei, eine Verbindung von der Form $C_6H_9O_4 \cdot ONa$ zu bilden.

Jedoch Untersuchungen, wie sie schon vor längerer Zeit von *Vieweg*[1]) durchgeführt wurden, zeigen, dass wir es bei der Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose nicht mit einem eigentlichen Alkoholat zu tun haben, sondern dass eine Addition der Natriumhydroxydmolekeln an die Hydroxylgruppen vorliegt.

Bis in allerjüngster Zeit sind diese Versuche immer wieder bestätigt, aber auch angegriffen worden. Kürzlich haben wieder *Rassow* und *Wolf*[2]) unter Anwendung aller erdenklichen Vorsichtsmassregeln den Beweis erbracht, dass eine additive Doppelverbindung oder eine komplexe Base vorliegt. *Vieweg* berechnete aus seiner Treppenkurve folgende Verhältnisse:

$(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ mit 10,98% NaOH, und
$(C_6H_{10}O_5)$ NaOH mit 19,61% NaOH.

Daraus den Schluss zu ziehen, die Cellulose bestünde aus Cellobioseresten, war natürlich verfrüht. Er bemerkte dann auch später[3]) an Untersuchungen von Crinol (gefälltes Kupferoxydammoniak), dass dieses nach der Aufnahme von 6% Natriumhydroxyd einen Knickpunkt zeigt, was einer Molekel NaOH auf vier Glucosereste entspricht. Einen ähnlichen Wendepunkt konnte er bei der Baumwolle nur undeutlich feststellen.

Wenig bekannt war bis jetzt darüber, ob regenerierte Cellulose — in unseren Untersuchungen wurde Viskose gewählt — genau gleiche oder andere Additionsverbindungen mit Natronlauge ergibt. Da nämlich eine Molekel NaOH sich mit verschiedenen Alkoholmolekeln verbinden kann, wäre es gut denkbar, dass ein anderer physikalischer Zustand der Micellen auch neue Kombinationen an Molekelverbindungen zulassen könnte.

Als sehr charakteristisch und scharf ausgeprägt kann die Quellung der Viskose in Natronlauge angesehen werden. Wie zu erwarten, zeigt es sich, dass den dabei auftretenden Maxima genaue Additionsverbindungen entsprechen. Sie lassen sich durch die Formeln:

$(C_6H_{10}O_5)_6NaOH$ mit 3,95% NaOH,
$(C_6H_{10}O_5)_4NaOH$ mit 5,81% NaOH, und
$(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ mit 10,98% NaOH

[1]) *Vieweg*, B. **40**, 3876 (1907).
[2]) *Rassow* und *Wolf*, B. **62**, 2949 (1929). [3]) *Vieweg*, B. **41**, 3269 (1908).

ausdrücken. Es sind also in der Tat die Additionsverbindungen veränderlich, je nach dem wir native oder regenerierte Cellulose vor uns haben. Diese Resultate zeigen, dass es nicht angängig ist, daraus ohne weiteres Schlüsse auf die Konstitution zu ziehen. Sie können nur dazu dienen, das komplizierte System von Nebenvalenzen und ihre spezifische Natur aufzuklären.

2. Die Veresterung der Cellulose.

Bis in die allerneueste Zeit hat man sich wenig oder gar nicht mit dem Mechanismus der Veresterung der Cellulose befasst. Man nahm einfach an, dass bei der Bildung des Triacetates in jedem Zeitpunkt des Reaktionsablaufes ein Gemisch von mehr oder weniger acetylierten Produkten vorhanden sei. Eine Trennung in Mono-, Di- und Triacetate, wie man etwa aus einer verschiedenen Veresterungsgeschwindigkeit der primären und sekundären Hydroxylgruppen hätte erwarten können, gelang nicht.

Nakashima[1]) nimmt auf Grund von Verätherungen und Veresterungen von Alkalicellulose an, dass die Hydroxylgruppen auf folgende drei Arten reagieren können: 1. eine Hydroxylgruppe ist reaktionsfähig und höhere Derivate sind schwer zu erreichen; 2. zwei Hydroxylgruppen sind reaktionsfähig und der Rest wenig; 3. alle drei Hydroxylgruppen sind reaktionsfähig. Aus Mangel an Versuchsmaterial lässt sich die Richtigkeit dieser Annahmen schwer beurteilen. Mit den durch unsere Arbeit erhaltenen Resultaten lässt sich nur eine teilweise Übereinstimmung nachweisen.

Die üblichen Acetylierungsverfahren der Technik, die zur Hauptsache nur in Patentschriften[2]) niedergelegt sind, verwenden zur Beschleunigung der Veresterung saure Katalysatoren. Da solche jedoch neben der Überwindung von Molekularkräften stark hydrolysierend wirken, sind sie zum Studium des Reaktionsverlaufes nicht geeignet. Zudem ist es besser, die Faser im Faserverbande so zu acetylieren, dass keine Lösung eintritt. Die Veresterung wird dann in eine topochemische Reaktion übergeführt und so den morphologischen Eigenschaften der Struktur der gewachsenen oder im Streckspinnverfahren hergestellten Faser genau angepasst. Arbeitet man mit möglichst weitgehender Ausschaltung von irgendwelcher Acetolyse, so wird ein beträchtlicher Essigsäuregehalt erreicht, bevor sich die Faser in den üblichen Lösungsmitteln zu lösen beginnt. Um die Hydrolyse und den ihr schon bei kleinstem Acetylgehalt nachfolgenden Zerfall der Faser tunlichst zu vermeiden, bestehen bis jetzt nur einige wenige Methoden. Man behandelt z. B. Alkalicellulose mit Säurechloriden unter Pyridinzugabe[3]), oder aber man wäscht Alkalicellulose mit Wasser alkali-frei und verestert nachher in einem Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Pyridin, wie das *Hess*[4]) erstmals durchgeführt hat. Beide Verfahren verlangen jedoch eine Vorbehandlung der Cellulose, um im einen Fall sofort und im anderen bei erhöhter Temperatur nach einigen Wochen das Triacetat zu erreichen.

Um den genauen Reaktionsverlauf der Veresterung zu studieren, bleibt deshalb nichts anderes übrig, als sich der auch bei höherer Temperatur ausserordentlich langsamen Einwirkung von Eisessig oder Essigsäure-anhydrid zu bedienen.

Malm und *Clark*[5]) haben nun gezeigt, dass beim Behandeln von Baumwolle bei erhöhter Temperatur mit Eisessig oder homologen Fettsäuren nach sehr langer Zeit ein Grenzwert erreicht wird, der dem Acetat $(C_{24}H_{39}O_{20})(COR)$ entspricht. Daraus glaubten

[1]) *Nakashima*, J. Soc. Chem. Ind. Japan **32**, 83 (1929).

[2]) *Wohl*, D.R.P. 139669 (1899). — *Miles* U.S.P. 733729 (1903); U.S.P. 834340 (1904); U.S.P. 809935 (1906); U.S.P. 1645915 (1927); E.P. 279796 (1927).

[3]) E.P. 297766 (1928).

[4]) *Hess*, B. **61**, 1461 (1928).

[5]) *Malm* und *Clark*, loc. cit.; U.S.P. 1687059 (1928).

die beiden Forscher den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Cellulose als ein Vielfaches des Grundkörpers $(C_6H_{10}O_5)_4$ zu formulieren sei. Mit allen mercerisierten und regenerierten (gefällten) Cellulosen, wie Kupferseide und Viskose, erhielten sie wiederum nach langer Zeit einen Grenzwert, der eine Verbindung darstellt, die einen Acetylrest auf einen Glucoserest $(C_6H_9O_5)(COR)$ enthält.

Eine Erklärung für dieses Verhalten wird nicht gegeben.

Über den Verlauf der Acetylierung gibt die Untersuchung ebenfalls keinen Aufschluss und vermag auch nicht den Unterschied des Veresterungsgrades von nativer und mercerisierter Baumwolle einerseits und nativer und regenerierter Cellulose andererseits zu deuten.

Unsere Versuche, die mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid als dem wenigst hydrolysierenden Agens durchgeführt wurden, haben nun gezeigt, dass sowohl Baumwolle wie auch Viskose in drei von einander unabhängigen, zeitlich aufeinanderfolgenden Stufen in das Triacetat übergeführt werden. Dass dabei die beiden von *Malm* und *Clark* festgestellten Grenzwerte nicht ganz erreicht werden, spricht weder gegen die Richtigkeit ihrer Feststellungen, noch gegen die Annahme, dass sie erreicht würden, wenn nicht eine gewisse Überlagerung der verschiedenen Stufen stattfände.

Wie lassen sich nun diese Stufen deuten? Sie erklären sich aus einer langsamen Überwindung der Nebenvalenzkräfte. Es ist dies die erste bekannte Reaktion der Cellulose, die etwas genauer zeigt, von wie ausserordentlichem Einfluss diese Molekularkräfte sind und dass diese in der Viskose sowohl, wie auch in der Baumwolle quantitativ genau gleich lokalisiert und von gleicher spezifischer Wirksamkeit sind, also genau so präzisiert wie Hauptvalenzen. Weshalb Eisessig und Essigsäure-anhydrid diese Kräfte so ausserordentlich schwer im Gegensatz zu der momentanen Wirkung der Natronlauge zu überwinden vermögen, dafür fehlt bis jetzt noch eine Erklärung. Versuchen wir diese Erscheinungen für die Konstitutionsermittelung der Cellulose auszuwerten, so kommen wir ebenfalls nicht sehr weit. Denn auf den durch Hauptvalenzen gebildeten Atomkomplex dürfen natürlich aus Reaktionen, die nur ein Abbild der Gitterkräfte zu geben vermögen, keine Schlüsse gezogen werden. Es ist deshalb kaum zulässig, mit *Malm* und *Clark* einen Grundkörper von der Konstitution $(C_6H_{10}O_5)_4$ anzunehmen. Denn dass die Reaktion nicht weiter verläuft, liegt nur an der Unfähigkeit des Eisessigs, auf weitere Nebenvalenzkräfte spaltend zu wirken. Wir hätten ja demnach auch einen chemischen Unterschied zwischen nativer und regenerierter Cellulose. Dies ist jedoch zur Genüge widerlegt worden. Eines steht fest, dass viele Eigenschaften, die diesen „hochmolekularen" Stoffen eigen sind, aus solchen Nebenvalenzkräften erklärt werden können, und dazu nicht die polymeren Glucoserestketten herbeigezogen werden müssen.

Eine quantitative Zergliederung der Gitterkräfte ist nur in bezug auf die Hydroxylgruppen möglich. Es wäre der Verlauf der Veresterungsreaktion demnach etwa von folgendem Schema: Vorerst sind

keine Hydroxylgruppen für die Einwirkung der Essigsäure frei, dann eine auf vier Glucosereste, später eine auf einen Glucoserest und zuletzt drei auf einen Glucoserest. Eine scharfe Trennung ist jedoch nicht möglich.

3. Beziehungen zwischen Laugeneinwirkung und Veresterung.

Durch die Vorbehandlung von Baumwolle oder regenerierter Cellulose mit Natronlauge wird die Reaktionsfähigkeit gegenüber Essigsäureanhydrid wesentlich gesteigert. Irgendwelche genaueren Zusammenhänge zwischen Laugenkonzentration, Temperatur und Einwirkungsdauer einerseits und Veresterungsgeschwindigkeit und Verlauf andererseits sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Schon öfters wurde versucht, eine Alkali-Cellulose von bestimmtem Alkaligehalt mit Säurechloriden so umzusetzen, dass das Natriumhydroxyd quantitativ durch den Säurerest ersetzt wird. Befriedigende eindeutige Resultate konnten begreiflicherweise nicht gefunden werden, da ein solch einfacher Zusammenhang zwischen Additionsverbindung und Hauptvalenzbetätigung nicht zu erwarten ist.

Kita[1]) findet, dass Fettsäure-chloride mit Alkalicellulose von Konzentrationen 15—35 Vol.-%, die der *Vieweg*'schen Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ entsprechen, ein Produkt von 1 Mol. Fettsäure auf 3 oder 4 Mol. $C_6H_{10}O_5$ liefern; für Laugen von der Konzentration 35 Vol.-%, wo $(C_6H_{10}O_5)NaOH$ angenommen ist, dagegen 1 Mol. Fettsäure auf 2 Mol. $C_6H_{10}O_5$. Mit Benzoyl-chlorid konnte er weder die Stufen der konstanten Verbindungen noch ein Anzeichen für ein Ansteigen bei 35 Vol.-% beobachten. Naphtoesäure-chlorid gibt für Alkalilauge von 20—45 Vol.-% eine konstante Verbindung mit 1 Mol. Säure auf 4 Mol. $C_6H_{10}O_5$. Zum Unterschied gegenüber den Fettsäure-chloriden wird hier keine zweite Verbindung beobachtet. *Hauser* und *Muschner*[2]) fanden, dass die Konzentration der Natronlauge nicht bestimmend ist für den Wertgrad der Benzoylierung, sondern nur für mehr oder weniger vollständige Bildung des Mono-esters der Cellulose. *Nakashima*[3]) wandelt mit 40—50 Vol.-proz. Natronlauge hergestellte Alkalicellulose mit Benzylchlorid quantitativ zu einem Diäther um. Alkalicellulose mit 10—20 Vol.-proz. Natronlauge hergestellt, ergibt Äther, die weniger als $^1/_2$ Mol. Benzyl auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ enthalten.

Ohne die einzelnen Resultate zu diskutieren, soll diese ihrerseits unvollständige Aufzählung nur zeigen, dass bis jetzt auf dem Wege der Veresterung und Verätherung von Alkalicellulose keine übereinstimmenden Resultate erzielt werden konnten. Der Grund zu diesem Misserfolg mag wohl darin liegen, dass man sich weder quantitativ noch qualitativ über die Wirkungen des Alkalis im klaren war. Die Fragestellung ist also so: 1. Wie wirkt die Vorbehandlung mit Natronlauge auf Cellulose ein und 2. Wie wirkt erstere ein auf den Gang und die Geschwindigkeit der Veresterung?

Waschen wir Alkalicellulose mit Wasser völlig frei von Natronlauge, so werden diejenigen Nebenvalenzen, die durch die Natriumhydroxydmolekeln abgesättigt worden sind, nicht sofort wieder zur

[1]) *Kita*, The Artificial Silk World, Nov. 1928.
[2]) *Hauser* und *Muschner*, Z. angew. Ch. **26**, 137 (1913).
[3]) *Nakashima*, J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **32**, 8B (1929).

Gitterkräftebetätigung von Cellulosemolekel zu Cellulosemolekel verwendet, sondern kompensieren sich, wenn wahrscheinlich auch nicht völlig, mit den Dipolen des Wassers. Im nassen Zustande werden nun erst nach längerer Zeit, ähnlich der Xanthogensäurerest-Abspaltung während der Viskosereifung, die Wassermolekeln verdrängt; es tritt wieder die Molekularkräftebetätigung zwischen den Cellulosekomplexen direkt in den Vordergrund. Viel schneller geht dieser Prozess beim Trocknen. Die Restbestände ungesättigter Nebenvalenzen, die als Mercerisierungseffekt zurückbleiben, sind gegenüber der gesamten Kräfteverschiebung sehr klein. Wieviel Hydroxylgruppen nach der Behandlung mit Natronlauge „befreit" oder aktiviert worden sind, ist eine Funktion der Konzentration der Natronlauge, und neben der Dauer der Einwirkung ganz besonders abhängig von der Temperatur. Alle Hydroxylgruppen, die also nach der Alkalisierung nicht mehr ihre Nebenvalenzen gegenüber dem Cellulosemolekelkomplex, sondern gegen das Wasser betätigen, werden leicht bei tiefer Temperatur von Essigsäure-anhydrid verestert.

Aus unseren Untersuchungen haben sich nun folgende Zusammenhänge zwischen der Vorbehandlung von Baumwolle und regenerierter Cellulose ergeben. Bei beiden wurden nur Konzentrationen der Natronlauge angewendet, die einerseits dem Beginn der beiden Verbindungen in der *Vieweg*'schen Kurve und andererseits den beiden ersten Maxima der Quellungskurve der Viskose entsprechen.

Mercerisieren wir native Cellulose mit 18-proz. Natronlauge, waschen sie dann alkalifrei und acetylieren mit Essigsäure-anhydrid, so finden wir, dass ungefähr eine Hydroxylgruppe auf vier Glucosereste frei gemacht worden ist. Die erste Stufe, die die Veresterung ohne Vorbehandlung zeigt, fällt also weg.

Mit 40-proz. Lauge erhalten wir eine Aktivierung von etwa einer Hydroxylgruppe auf ein $C_6H_{10}O_5$. Ähnliche Effekte zeigt Viskose, bei der durch die Vorbehandlung mit 2-proz. Natronlauge die erste und mit 10-proz. die zweite Stufe zum Verschwinden gebracht werden kann. Mitunter geht die Wirkung auch etwas weiter. Aber alle drei Hydroxyl-Gruppen mit Natronlauge zu aktivieren, wie das etwa *Hess*[1]) bei der Acetylierung von Stärke durch die tagelange Vorquellung mit wasserhaltigem Pyridin erreicht hat, gelingt nicht. Möglicherweise stellt die in wässeriger Lauge gelöste Cellulose ein solches Produkt mit drei aktiven Hydroxylgruppen pro Glucoserest dar.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien.

Als Beispiel einer nativen Cellulose wurde gewöhnliche käufliche Verbandwatte gewählt und als ein solches für regenerierte Cellulose die

[1]) *Hess*, B. **62**, 1619 (1929).

Viskose-Seide. Letztere wurde in Form von sogenannten Titrier-Strängchen von 150 Deniers[1]) verwendet.

Zur Acetylierung diente ein Eisessig von 99,4 bis 99,8% und ferner Essigsäure-anhydrid rein von *Merck*. Die Acetylierungen wurden unter Erhitzung in einem Thermostaten von folgender Konstruktion durchgeführt (Fig. 2).

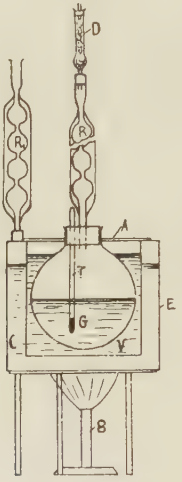

Fig. 2.

Derselbe bestand aus einem doppelwandigen zylindrischen Gefäss (*E*) aus Schwarzblech, dessen zentraler Innenraum mit Vaselinöl (*V*) gefüllt war. Als Erhitzungsflüssigkeit diente Calciumchloridlösung (*C*), welche am Rückflusskühler (R_1) im Mantelraum des Thermostaten durch Gasheizung im Sieden erhalten wurde. Die Acetylierungen selbst wurden in einem Rundkolben von 2 l Inhalt, der im Ölbad des Thermostaten durch eine Klammer fixiert und ebenfalls mit Rückflusskühler (R) versehen war, durchgeführt.

Der Gang eines Versuchs war folgender: Eine abgewogene, lufttrockene Probe von Verbandwatte (native Cellulose) wurde mit dem 20- bis 30-fachen Gewicht der Acetylierungsflüssigkeit in den erwähnten Rundkolben gegeben, worauf letzterer durch einen Kork mit Calciumchloridrohr D zur Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit, verschlossen und in den Thermostaten gebracht wurde. Die Konzentration der Calciumchloridlösung im Thermostatenmantel wurde je nach der Siedetemperatur der Acetylierungsflüssigkeit so gewählt, dass letztere dauernd auf der gewünschten konstanten Temperatur bis maximal 125° C gehalten werden konnte. Nach gleichen Zeitintervallen wurden dem Kolben Cellulose-Proben entnommen, dann säurefrei gewaschen und bei 40° in einem elektrisch beheizten Trockenschrank getrocknet. Zur Acetylierung dienten, wie weiter unten näher beschrieben, entweder Eisessig

[1]) Die Einheit des Titers heisst Denier. Der Titer gibt an, wieviel g 9000 m Seide wiegen, z. B. Kunstseide von 150 Den. ist eine solche, bei der 9000 m 150 g wiegen.

oder Essigsäure-anhydrid oder Gemische beider von bekannter Zusammensetzung. Bei der Beurteilung der Resultate mit Baumwolle ist zu berücksichtigen, dass diese auch im lufttrockenen Zustande 5—8% Feuchtigkeitsgehalt aufweist. Auch die Versuche mit Viskose als Beispiel einer regenerierten Cellulose wurden in gleicher Weise durchgeführt. Der normale Feuchtigkeitsgehalt unserer lufttrockenen Viskose wurde zu 10% bestimmt. Zum Auswaschen der entnommenen Proben dienten, bei den in Essigsäure-anhydrid oder einem Gemisch von Eisessig und dessen Anhydrid acetylierten Cellulosen, zuerst Eisessig und dann Wasser, während bei den nur in Essigsäure acetylierten ausschliesslich mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen wurde.

Verseifungsmethoden.

Da wir uns in erster Linie die Aufgabe gestellt hatten, den zeitlichen Verlauf des Acetylierungsprozesses an verschiedenen Materialien und mit verschiedenen Acetylierungsmitteln messend zu verfolgen, so kam es uns vor allem darauf an, eine präzise und dennoch rasch durchführbare Bestimmungsmethode des jeweils erreichten Acetatsgehaltes der Proben ausfindig zu machen.

Alle bisher verwendeten Bestimmungsmethoden beruhen auf der Verseifung der gebildeten Cellulose-ester. Dabei war zu berücksichtigen, dass, wie namentlich von *Frey*[1]) nachgewiesen worden ist, die alkalische Verseifung je nach Zeit, Temperatur und Luftzutritt deutlich variierende Resultate ergibt, wenn nicht ganz bestimmte Versuchsbedingungen peinlich genau eingehalten werden. Doch ist bei der Bewertung der Fehlergrenzen zu berücksichtigen, dass die in der Technik verwendete Methode der sauren Verseifung mittelst Mineralsäuren nach *Ost*[2]) auch nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5\%$ arbeitet. Die ungleich genauere Methode von *Hess*[3]) ist wegen der Verwendung einer Apparatur zur Destillation der Essigsäure mit Wasserdampf im Vakuum apparativ sehr unbequem und konnte deshalb als rasche Bestimmungsmethode sowieso nicht in Frage kommen.

Es bleiben somit für unsere Untersuchungen nur die Methoden der alkalischen Verseifung, von welchen bisher drei verschiedene beschrieben worden sind: 1. Diejenige von *Leigh* und *Barnett*[4]), 2. diejenige von *Battegay* und *Penche*[5]) und 3. diejenige von *Torii* in ihrer Modifikation nach *Yarsley*.

Wir haben diese drei Methoden der alkalischen Verseifung auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Dazu wurde technische feinst gepulverte Acetyl-cellulose (der *Lonza Elektrizitätswerke und chemischen Fabrik A.-G.*) mit einem nach der *Ost*'schen Methode bestimmten Acetylgehalt von $54\% \pm 0{,}5\%$ verwendet. Wir prüften erstens diejenige von *Leigh* und *Barnett*, die insofern ein beschränktes Anwendungsgebiet hat, als sie nur für die acetonlöslichen Ester verwendet werden kann. Sie besteht darin, dass in Aceton gelöste Acetyl-cellulose mit 0,1-n. Natronlauge während 24 Stunden verseift wird.

Eine Probe von 0,4802 g Acetyl-cellulose *Lonza A.-G.* verbraucht 44,00 cm^3 0,1-n. NaOH entsprechend 54,98% Essigsäure, also gegenüber dem Normalwert von $54\% \pm 0{,}5\%$ nur unwesentlich zu hoch. Trotzdem war diese Methode für uns nicht brauchbar, weil sie nur auf in Aceton lösliche Produkte anwendbar ist.

---

[1]) *Frey*, „Über die Konstitution der Polysaccharide", Diss. Zürich, 1926.
[2]) *Ost*, Z. angew. Ch. **32**, 66, 76 und 82 (1919).
[3]) *Hess*, A. **435**, 65 (1924).
[4]) *Leigh* und *Barnett*, Chemistry and Industry, **40**, 8T—10T (1921).
[5]) *Battegay* und *Penche*, Rev. gén. mat. color. **33**, 62 (1929).

Ebenfalls auf dem Prinzip der Lösung besteht die Methode von *Battegay* und *Penche*, die jedoch an Stelle von Aceton Pyridin und anstatt 0,1-n. Natronlauge 0,5-n. Natronlauge während nur kurzer Einwirkungszeit verwenden. 0,4770 g wasserfreie, gepulverte Acetylcellulose wird in 30 cm³ Pyridin bei 40° C gelöst, auf 25° C abgekühlt und 50 cm³ 0,5-n. NaOH hinzugegeben. Nach 30 Minuten langem Schütteln sind 43,40 cm³ 0,1-n.NaOH verbraucht worden, was einem Essigsäuregehalt von 54,6% entspricht. Man darf dieses Resultat wohl praktisch als übereinstimmend mit demjenigen der sauren Verseifung setzen.

Die besten Resultate gibt jedoch die von *Yarsley*[1]) modifizierte Methode[2]) *Torii*'s:

0,5 g getrocknete Subst. werden mit 2 cm³ absolutem Alkohol angefeuchtet und nachher mit 10 cm³ n. NaOH überschüttet. Die Verseifung dauert genau 75 Minuten bei Raumtemperatur. Die unverbrauchte Lauge wird zuerst mit n. H_2SO_4 und zuletzt zur wesentlichen Erhöhung der Genauigkeit mit 0,1-n. H_2SO_4 unter Anwendung von Phenolphthalein zurücktitriert. Vorher verdünnt man jedoch zweckmässig mit Wasser auf ca. 100 cm³. Zwei mit der technischen Acetyl-cellulose nach dieser Methode durchgeführte Verseifungen ergaben folgende Werte.

Gewicht der getrockneten Acetyl-cellulose in g	Verbrauchte cm³ NaOH	Essigsäuregehalt in %
0,4845	4,40	54,49
0,4841	4,38	54,32

Die Resultate können als sehr gut übereinstimmend bezeichnet werden. Wir haben alle unsere Essigsäuregehaltsbestimmungen nach der Methode von *Torii* durchgeführt. Im Laufe der vielen Bestimmungen hat sich nun gezeigt, dass es nicht nötig ist, die mehr oder weniger veresterten Baumwoll- und Viskosefasern vor der Verseifung zu pulverisieren, da auch im Faserverband durch die Lauge leicht eine völlige Durchdringung und Esterspaltung stattfindet. Es ist jedoch nötig, das Reaktionsgemisch während der Einwirkungsdauer mehrmals umzuschütteln.

In allen Angaben des Essigsäuregehaltes ist entsprechend der in Europa üblichen Gewohnheit der Acetylgehalt auf Essigsäure umgerechnet. Man erhält so folgende Werte für verschieden stark veresterte Cellulosen.

	Acetylrest in %	Essigsäure in %
$(C_{24}H_{39}O_{20})(COCH_3)$ . .	6,23	8,70
$(C_6H_9O_5)(COCH_3)$ . . .	21,08	29,41
$(C_6H_8O_5)(COCH_3)_2$ . . .	34,94	48,80
$(C_6H_7O_5)(COCH_3)_3$ . . .	44,80	62,51

[1]) *Yarsley*, Celluloseacetate, S. 29; *Springer* (1927).
[2]) *Torii*. J. Soc. Chem. Ind. Japan **25**, 110 (1922)

Nur die Versuche von *Malm* und *Clark* enthalten in ihren Angaben den Acetylgehalt des Triacetates in Prozenten angegeben.

Dass überhaupt die Bestimmung des Essigsäuregehaltes zur Ermittelung des Reaktionsverlaufes verwendet werden kann, setzt natürlich voraus, dass der Acetylgehalt nicht nur ein Mittelwert ist und uns also nicht nur statistisch über den Veresterungsgrad Aufschluss gibt. Der Verlauf der Veresterungsreaktion, wie er sich aus unseren Untersuchungen ergibt, ist jedoch gerade ein Beweis dafür, dass die einzelnen Proben nicht ein Gemisch von mehr oder weniger stark acetylierten Produkten darstellen. Auch haben *McNally* und *Godbout*[1]) gezeigt, dass aus einer Acetonlösung von technischer Acetyl-cellulose durch langsames Zugeben von Wasser Fraktionen gefällt werden, die den gleichen Essigsäuregehalt, also denselben chemischen Charakter haben, die aber Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, wie Viskosität, Schmelzpunkt usw. zeigen. Sie führen dieses Verhalten auf einen Unterschied im Grad der Assoziierung der Glucose-anhydridreste zurück.

Dass die Annahme, die Acetylgehaltbestimmung gebe nur einen statistischen Mittelwert, seit Beginn der Kenntnisse von den Veresterungsmöglichkeiten der Cellulose bis heute immer noch sehr verbreitet ist, zeigt die neueste Literatur. *Werner* und *Engelmann*[2]) glauben auf Grund des Auftretens und Verschwindens bestimmter Löslichkeiten usw. obiger Auffassung beistimmen zu müssen und bezeichnen deshalb Schlüsse aus dem Acetylgehalt auf die molekularen Zustände der Cellulose als abwegig.

Die Verseifung wird von *Sakurada*[3]) als bimolekulare Reaktion aufgefasst. Er gibt an, dass nicht alle Acetylgruppen auf einmal abgespalten werden, sondern dass die Regenerierung stufenweise nach dem Schema Triester → Diester → Monoester → regenerierte Cellulose erfolgt. Ein ähnliches stufenweises Reagieren, wie wir es bei der Veresterung kennen gelernt haben, kommt für die Verseifung nicht in Frage, da ja die Acetylreste keine Nebenvalenzen betätigen, die nacheinander überwunden werden müssen, damit die Lauge einwirken kann. Im Gegensatz zu *Sakurada* schliesst *Krüger*[4]) aus seinen Versuchen, dass bei konstant gehaltener Laugenkonzentration drei monomolekulare Reaktionen nebeneinander verlaufen.

A. Einwirkung von Natronlauge auf Viskose.

1. Die Quellung von Viskose.

Die Quellung der Viskose als Zunahme des Faserdurchmessers wurde von uns mit Hilfe eines Stufenokularmikrometers bei 360-facher linearer Vergrösserung gemessen. Dabei wurde so vorgegangen, dass von sehr fein zerschnittenen Viskosehärchen auf einem Objektträger gleichmässig verteilt, willkürlich 75 Messungen und mit einer zweiten Probe ebenso viele gemacht wurden. Die Dauer der Laugeneinwirkung betrug bei Raumtemperatur ungefähr 5 Minuten (Fig. 3, auf Tafel I: a, b, c und d zeigt als Beispiel einige Mikroaufnahmen).

[1]) *McNally* und *Godbout*, Am. Soc. **51**, 3095 (1929).
[2]) *Werner* und *Engelmann*, Z. angew. Ch. **42**, 438 (1929).
[3]) *Sakurada*, Scient. Papers Instr. Physical. Chem. Res. **8**, 21 (1928).
[4]) *Krüger*, Melliand's Textilberichte **10**, 208 (1929).

Wir erhalten so als Mittel auffallend konstante Werte. Die beiden Durchschnitte der je 75 Messungen variieren nicht mehr als 0,05—0,3 Teilstriche des Okularmikrometers, was einer Schwankung von 0,59 bis 1,09% entspricht.

Man erhält so folgende Werte (Fig. 4, Tab. 1): Der Durchmesser der lufttrockenen Faser beträgt 17,23 Okularmikrometerteilstriche.

Tabelle 1.

Normalität der Lauge	Fadendurchmesser in Okularmikrometerteilstrichen	Normalität der Lauge	Fadendurchmesser in Okularmikrometerteilstrichen
0	25,86	2,75-n.	44,42
0,25-n.	26,83	3-n.	43,34
0,5-n.	29,11	3,25-n.	42,38
0,75-n.	29,00	4-n.	40,19
1-n.	28,46	4,5-n.	38,83
1,25-n.	30,25	5-n.	35,90
1,50-n.	33,01	5,33-n.	35,94
1,75-n.	35,39	5,75-n.	36,48
2-n.	36,44	6-n.	39,01
2,25-n.	39,48	7-n.	37,08
2,5-n.	40,58	8-n.	35,87
		11-n.	29,29

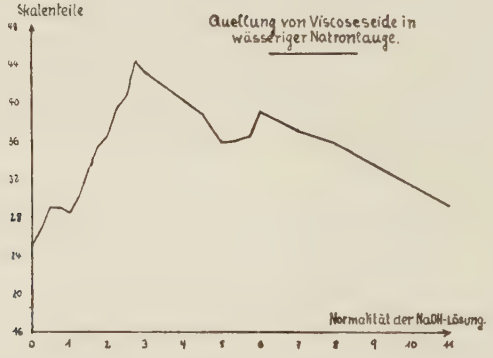

Fig. 4.

Die Kurve zeigt drei Maxima, nämlich bei 0,5-n., 2,75-n. und 6-n. Natronlauge, und die höchste Quellung liegt, wie bekannt[1]), in der 2,75-n. wässerigen Lauge.

Die zum Vergleich herangezogene Adlerseide (Kupferoxydammoniakseide) zeigt in noch ausgeprägterem Masse ein ähnliches Bild (Fig. 5, Tab. 2).

[1]) Mitteil. d. Textilforschungsanstalt Krefeld, Bd. **I**, S. 1. — Melliand's Textilberichte **1926**, Nr. 4, S. 31, 132.

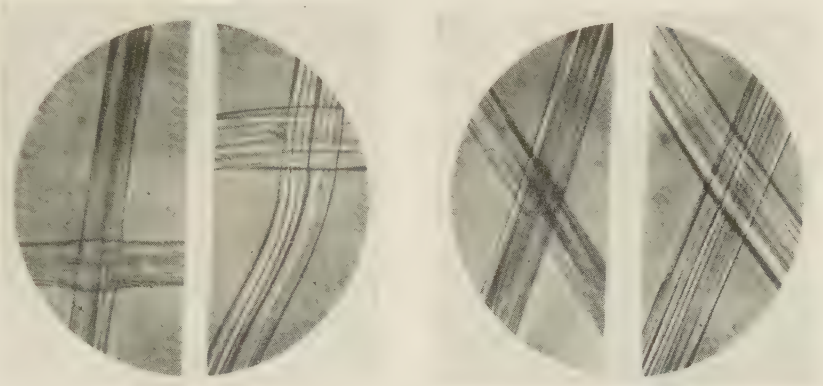

Fig. 3.

a) Links Viskoseseide in Luft. Rechts in Wasser; lineare Quellung 25%. Vergr. 215.

b) Links Viskoseseide in Luft. Rechts in 1-proz. Natronlauge; lineare Quellung 35%. Vergr. 215.

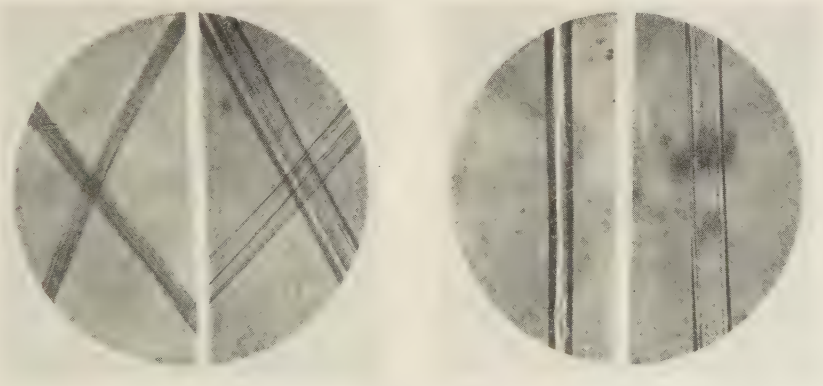

Fig. 3.

c) Links Viskoseseide in Luft. Rechts in 6-proz. Natronlauge; lineare Quellung 81%. Vergr. 150.

d) Links Viskoseseide in Luft. Rechts in 2-proz. Natronlauge; lineare Quellung 47%. Vergr. 215.

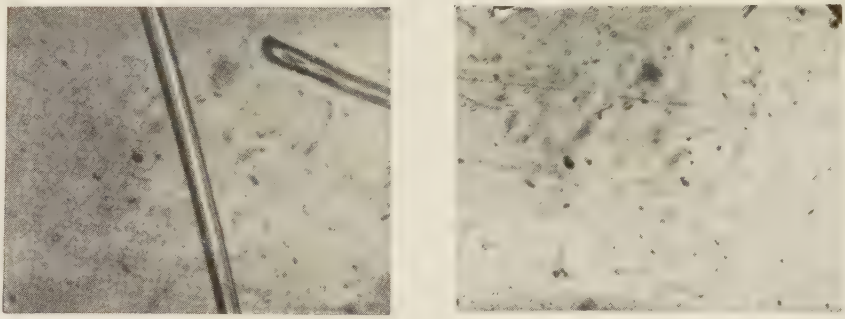

Fig. 6.

Lineare Quellung der Kupferseide in Natronlauge.

a) Faser in Luft.
Vergr. 220.

b) Faser in 11-proz. NaOH.
Lineare Quellung 380%. Vergr. 220.

Tabelle 2.

Normalität der Lauge	Quellung in %	Normalität der Lauge	Quellung in %
0	56	3,85-n.	224
0,5-n.	91	5-n.	186
1-n.	60	5,5-n.	168
2,25-n.	300	6,5-n.	136
2,50-n.	370	8-n.	133
3-n.	354	11-n.	104

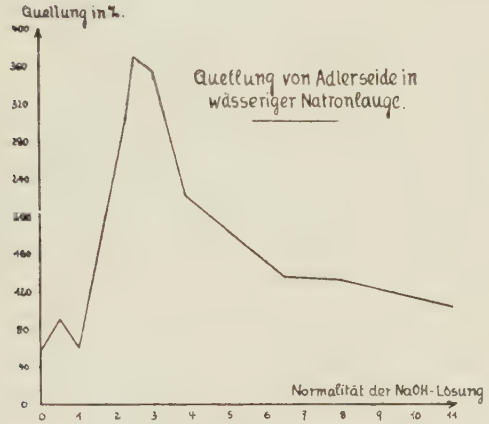

Fig. 5.

Zwei mit Hilfe der „Macca" mikrophotographischen Kamera (Leitz) aufgenommene Bilder (Fig. 6, a und b, Taf. II) mögen einen Begriff von der sehr starken Quellfähigkeit dieser Seide geben.

Es erhebt sich nun sofort die Frage, ob diese Spitzen der Quellung mit bestimmten Additionsverbindungen aus Cellulose und Natronlauge zu identifizieren sind.

2. Die Verbindungen der Viskose mit Natriumhydroxyd.

In der Tat ergibt sich nun, dass das Bild der Quellungskurve zur Hauptsache eine Funktion der aufgenommenen Alkalimenge ist. Diese wurde durch Titration der Abnahme der Laugenkonzentration, in die die Viskose eingelegt wurde, bestimmt. Versuchsreihe:

Die Viskose wird luftfeucht in die wässerige Natronlauge gebracht und während 5—15 Minuten leicht geschüttelt. Dann wird in einer Probe die Alkaliabnahme der Lösung durch Titration mit n. H_2SO_4 und zuletzt zur Erhöhung der Genauigkeit mit 0,1-n. H_2SO_4 bestimmt. Der Feuchtigkeitsgehalt der Viskose wurde nach der deutschen „Vorschrift zur Prüfung von Kunstseide" bestimmt. Man trocknet die Strängchen so lange bei 105-110°, bis sie innerhalb 10 Minuten weniger als 0,05% an Gewicht verlieren. Der

Feuchtigkeitsgehalt der in unseren Untersuchungen verwendeten regenerierten Cellulose ergibt sich, so bestimmt, zu 9,96%. Gerechnet wird mit 10%.

0,5-n. NaOH:

1,4822 g getrocknete Viskose wurden 15 Minuten in 130 cm³ einer Natronlauge gegeben, wovon

$$10 \text{ cm}^3 \text{ Lauge} = 5{,}04 \text{ cm}^3 \text{ n. } H_2SO_4$$

äquivalent sind. Nach der Bildung der Additionsverbindung benötigen

$$10 \text{ cm}^3 \text{ Lauge} = 4{,}86 \text{ cm}^3 \text{ n. } H_2SO_4.$$

Die Viskose addiert demnach $0{,}04 \times 0{,}18 \times 13 = 0{,}0936$ g Natriumhydroxyd oder 5,93%, was ziemlich genau der Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_4NaOH$ mit einem theoretischen Alkaligehalt von 5,82% entspricht.

Verkürzen wir jedoch die Einwirkungsdauer der Lauge auf 5 Minuten, so werden von der Faser nur 3,875 und 3,855% Alkali aufgenommen. Vielleicht entsteht vorübergehend eine Molekelverbindung von der Form $(C_6H_{10}O_5)_6NaOH$. In der Quellungskurve selber kommt diese Beziehung allerdings nicht zum Ausdruck.

2,75-n. NaOH:

Vieweg[1]) hat für den Bereich von 6—16-proz. Natronlauge die Aufnahme des Alkalis durch Viskose untersucht und bei 10% (g NaOH in 100 g Lösung) eine Addition von 10,65% (g NaOH in 100 g Crinol) und bei 12% eine solche von 13,30% gefunden. $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ enthält 10,99% NaOH. Einen ähnlichen, wenn auch kleineren Wert, dadurch, dass ein ganz geringer Teil der Cellulose in Lösung geht, erhalten wir durch Einlegen von Viskose in 2,75-n. oder 10,67-proz. Natronlauge.

Viskosegewicht lufttrocken 3,3045 g, eingegeben in 281 cm³ Lauge, von der

$$10 \text{ cm}^3 \text{ vorher} = 27{,}51 \text{ cm}^3 \text{ n. } H_2SO_4$$

äquivalent sind.

Die Einwirkungsdauer beträgt unter leichtem Bewegen der Viskose 5 Minuten. 10 cm³ sind nachher = 27,20 cm³ n. H_2SO_4 äquivalent.

Die Seide hat $0{,}04 \times 0{,}31 \times 28{,}1 = 0{,}3484$ g Natriumhydroxyd aufgenommen, was 10,46% entspricht.

6-n. NaOH:

Der Quotient $\frac{16}{10{,}67} = 1{,}500$, gebildet durch die Laugenkonzentration, die mit Baumwolle die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ gibt, dividiert durch diejenige wässerige Natronlauge, die mit Viskose dasselbe Produkt zu bilden vermag, berechtigt zur Annahme, dass auch bei der Addition von 1 Mol. Natronlauge auf 1 Mol. Cellulose ähnliche Verhältnisse herrschen. Man erhält bei fast demselben Quotienten $\frac{35}{23{,}08} = 1{,}516$ eine Laugenkonzentration von 23,08% oder 6-n., die mit Viskose obige Verbindung geben sollte. Die Quellungskurve zeigt auch dort ihr drittes Maximum, das aber lange nicht so ausgeprägt ist, wie man es erwarten sollte. Wir finden deshalb auch, anstatt wie erhofft, eine Addition von 1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Cellulose, nur eine solche von 1 Mol. NaOH auf 2 Mol. Cellulose.

Native und regenerierte Cellulosen verhalten sich also verschieden gegenüber Natronlauge. Darin liegt auch der Grund, weshalb wir, wie man später sehen wird, Viskose nur mit 2-proz. und 10-proz. Lauge vorbehandelt haben.

Versuch 1:

Viskose luftfeucht 3,3600 g, eingegeben in 179,4 cm³ einer Natronlauge, wovon

$$5 \text{ cm}^3 = 30{,}04 \text{ cm}^3 \text{ n. } H_2SO_4$$

entsprechen. Einwirkungsdauer = 3 Minuten.

[1]) *Vieweg*, B. **57**, 1917 (1924).

Nach der Addition sind

$$5\ cm^3 = 29{,}78\ cm^3\ n.\ H_2SO_4$$

äquivalent; aufgenommen wurden: $0{,}04 \times 0{,}26 \times 35{,}88 = 0{,}3731$ g, also 10,98% NaOH.

Versuch 2:

Viskose luftfeucht 1,6663 g, eingegeben in 75 cm³ einer Lauge, wovon

$$5\ cm^3 = 30{,}075\ cm^3\ n.\ H_2SO_4$$

entsprechen. Einwirkungsdauer = 15 Minuten.

Nach der Addition sind

$$5\ cm^3 = 29{,}76\ cm^3\ n.\ H_2SO_4$$

äquivalent; aufgenommen wurden: $0{,}04 \times 15 \times 0{,}315 = 0{,}1890$ g oder 11,19% NaOH.

Der Verlauf der Quellungskurve zeigt, dass die Viskose aus noch konzentrierteren wässerigen Laugen keine Additionsverbindungen mit einem höheren Prozentgehalt an NaOH zu bilden vermag.

B. Die Veresterung der nativen Cellulose.

1. Einwirkung von Eisessig.

Bei der Einwirkung von siedendem Eisessig auf Verbandwatte, Linters und Zellstoff haben *Malm* und *Clark*[1]) einen Grenzwert erhalten, der ungefähr der Formel $(C_{24}H_{39}O_{20})(COCH_3)$ entspricht, mit einem Acetylrestgehalt von 6,23%. Fig. 7, Tab. 3 und 4, geben die von diesen beiden Forschern gefundenen Werte wieder.

Tabelle 3.

Verbandwatte.

Zeit in Stunden	Acetylrest-gehalt in %	Zeit in Stunden	Acetylrest-gehalt in %	Zeit in Stunden	Acetylrest-gehalt in %
0	0,6	16	3,7	24	4,6
1	0,8	24	4,5	48	5,5
2	1,3	48	5,5	96	6,0
4	2,4	72	6,0	200	6,6
8	2,9	96	6,2	300	6,5
				400	6,8
				500	6,4

Tabelle 4.

Linters

Zeit in Stunden	Acetylrest-gehalt in %
24	4,0
48	4,9
96	5,1
144	5,5
200	6,2
300	6,4

Sulfitzellstoff

Zeit in Stunden	Acetylrest-gehalt in %
24	5,1
48	5,6
96	6,7
200	7,6
300	7,5

[1]) *Malm* und *Clark*, loc. cit.

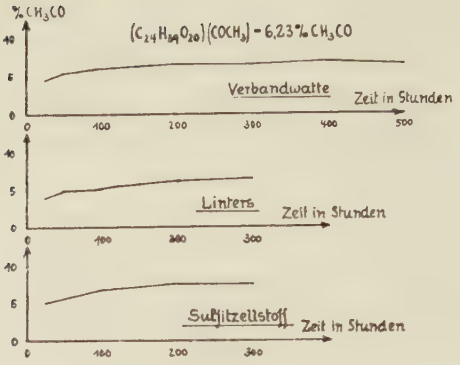

Fig. 7.

2. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid.

Essigsäure-anhydrid zeigt auch bei hohen Temperaturen eine ausserordentliche Reaktionsträgheit gegenüber luftfeuchter nativer Cellulose. Man hat jedoch nicht die Möglichkeit, die Temperatur zur Beschleunigung der Reaktion beliebig zu steigern, da sonst eine Ockerfärbung oder bei weiterer Erhöhung Braunfärbung mit beginnender Zersetzung eintritt. Beide Erscheinungen zeigen sich jedoch erst, nachdem man die Cellulose über 250—270 Stunden auf dieser Temperatur gehalten hat.

24 g Verbandwatte wird mit der 20- bis 30fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid in einem Kolben in der angegebenen Weise im beschriebenen Thermostaten auf 125° erhitzt. Nach 200 bis 300 Stunden beginnt schon eine leichte Bräunung, ähnlich ungebleichtem Hanf, zu erscheinen, die sich jedoch bis zu der angegebenen Endzeit nur wenig verstärkt. Die Festigkeit leidet nicht darunter. Die einzelnen Proben werden zuerst in Eisessig und nachher in Wasser gewaschen, um eine eventuelle Verseifung durch die beim Zusammentreten von Essigsäure-anhydrid mit Wasser auftretende grosse Reaktionswärme zu vermeiden. (Fig. 8, Tab. 5.)

Tabelle 5.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
8	2,46	466	20,1
32	3,50	525	21,68
70	5,45	573	22,67
118	6,03	623	22,47
176	7,00	670	25,88
203	9,29	792	29,27
237	11,01	862	30,60
285	12,50	1079	36,43
407	17,25		

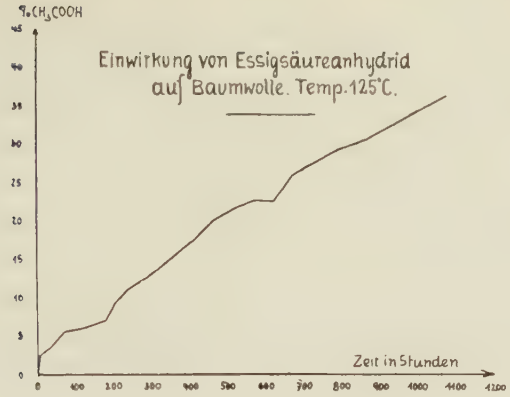

Fig. 8.

Die Kurve zeigt zwei wenig deutliche Knickpunkte und im übrigen eine der Zeit annähernd proportionale Zunahme des Essigsäuregehaltes. Diese beiden Stufen sind jedoch identisch mit denjenigen, die im Laufe unserer Untersuchung immer wiederkehren und in sehr engem Zusammenhange mit den Grenzwerten $(C_{24}H_{39}O_{20})(COCH_3)$ und $(C_6H_9O_5)(COCH_3)$ stehen.

Tabelle 6.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
3	3,5	48	12,4
6	4,35	94	15,62
15	6,00	192	23,53
18	6,25	261	38,25
27,5	8,26		

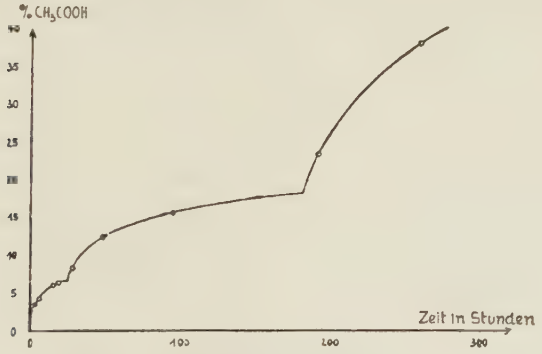

Fig. 9.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid bei Siedetemperatur auf Baumwolle.

Steigern wir die Temperatur bis zum leichten Sieden des Essigsäure-anhydrids, so geht die Reaktion wesentlich rascher; die ein-

zelnen Reaktionsstufen treten viel ausgeprägter auf und gehen auch zum Teil früher in die nächste über. Nach 290-stündiger Einwirkung ist jedoch die Braunfärbung so stark, dass eine merkliche Zersetzung begonnen hat und eine weitere quantitative Auswertung nicht mehr angängig ist. Die Dreistufigkeit zeigt sich sehr schön. Die Kurve in Fig. 9 stellen wir absichtlich so dar, um einerseits die Tendenz, den Grenzwerten zuzustreben, und andererseits die Überlagerung der Stufen deutlich zu machen (Fig. 9, Tab. 6).

3. Vorbehandlung mit Natronlauge.

Einleitend seien zuerst noch die Resultate über die Einwirkung von Eisessig auf mit Natronlauge vorbehandelte Baumwolle erwähnt, wie sie *Malm* und *Clark* in ihren schon öfters erwähnten Untersuchungen gefunden haben. Sowohl mit 18-proz. (Fig. 10, Tab. 7), wie auch mit 40-proz. (Fig. 10, Tab. 8) Lauge während 24 Stunden vorbehandelte Verbandwatte gibt beim Sieden mit Eisessig den Grenzwert, der ungefähr dem Monoacetat $(C_6H_9O_5)(COCH_3)$ entspricht. Wesentlich ist hier natürlich, dass die Fasern nach der Vorbehandlung nicht getrocknet werden, sondern dass nach Auswaschen des Alkalis das Wasser durch mehrmaliges Kneten in Eisessig entfernt wird.

Tabelle 7.

Mit 18-proz. NaOH vorbehandelt	
Zeit in Stunden	Acetylrest-gehalt in %
24	6,9
48	11,6
96	13,5
200	17,5
300	19,2
400	20,9
500	21,6
600	21,9

Tabelle 8.

Mit 40-proz. NaOH vorbehandelt	
Zeit in Stunden	Acetylrest-gehalt in %
24	10,2
48	13,0
96	14,8
200	17,6
300	19,5
400	22,2
500	22,6
600	22,6

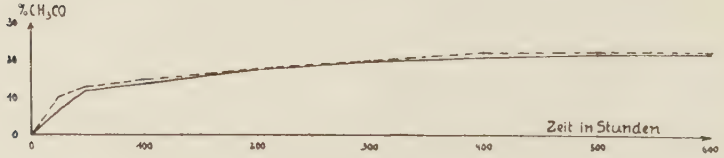

Fig. 10.

Einwirkung von Eisessig auf mit Natronlauge vorbehandelte Baumwolle.
a) ———— mit 18-proz. NaOH vorbehandelt.
b) ····· mit 40-proz. NaOH vorbehandelt.

Auf Grund dieser beiden Kurven und einer späteren (Fig. 10 und 14), die sich auf Viskose bezieht und denselben Verlauf und dieselbe Limite zeigt, nehmen die erwähnten beiden Forscher an, dass alle Hydratcellulosen (ausser der im Faserverbande regenerierten aus der Acetyl-cellulose) und mercerisierten Baumwollen mit Eisessig denselben obigen Grenzwert geben. Versuchsreihe:

Verestern wir mit Lauge vorbehandelte Baumwolle durch Essigsäure-anhydrid, so ist der Gang der Reaktion ein wesentlich anderer. Vorbehandlung mit 18-proz.[1]) Natronlauge bewirkt, dass die erste Stufe wegfällt. Die zweite dagegen ist noch deutlich vorhanden, wird jedoch viel rascher durchlaufen. Nachher werden dann die beiden Hydroxylgruppen pro Glucoserest in der üblichen ausserordentlich langen Reaktionszeit verestert. 18-proz. Lauge befreit also eine Hydroxylgruppe auf vier Glucosereste vollständig und wirkt auch beträchtlich auf die zweite Stufe. Die Temperatur während der Laugeneinwirkung ist auch diejenige des Raumes.

Ausserordentlich kleine Unterschiede in der Vorbehandlung können relativ grosse Wirkungen zeigen, wie das durch die Kurve der Fig. 11a und b bewiesen wird. Da wir jedoch Temperatureinflüsse, die in kleinen Bereichen die Mercerisierung stark beeinflussen, wie auch die Einwirkungsdauer nicht in unsere Untersuchung aufgenommen haben, so können genaue Erklärungen über diese Unterschiede nicht gegeben werden. Es ist möglich, dass die Zeit zwischen dem Auswaschen und dem beginnenden Einwirken von Essigsäure-anhydrid von wesentlichem Einflusse ist, denn ausser dass die Assoziierung der Cellulosemolekeln in nassem Zustande ziemlich langsam erfolgt, weiss man über diese Erscheinung gar nichts. Eine durch Mahlen hergestellte wässerige kolloide Viskoselösung zeigt beim Stehen eine auffallend starke Aggregierungstendenz.

Die 40-proz. Natronlauge vermag im wesentlichen nicht so viel mehr, sie legt im ganzen noch die Hydroxylgruppen der zweiten Stufe, aber auch diese nicht einmal vollständig frei. Versuchsreihe:

Man lässt Natronlauge von 18% während 15 Minuten auf nicht vorbehandelte Baumwolle einwirken. Nachher wäscht man alkalifrei, zentrifugiert und verdrängt das restierende Wasser durch mehrmaliges Kneten in Eisessig und ein letztes Mal in Essigsäureanhydrid. Die Reaktion wird mit der 20- bis 30-fachen Menge des Trockengewichtes der Cellulose an Essigsäure-anhydrid bei 102° durchgeführt. (Fig. 11a und b, Tab. 9 und 10.)

Tabelle 9.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
10	16,25	212	40,72
22	22,50	279	43,05
48	24,84	466	48,79
90	33,41	580	54,00

[1]) Die Konzentration der Lauge wird immer in Grammen pro 100 cm³ Lösung angegeben.

Tabelle 10.

Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %
5	20,89	41	27,79
10	23,50	65,5	31,02
15	23,36	89	32,95
24	25,28	118	34,8
30	26,31		

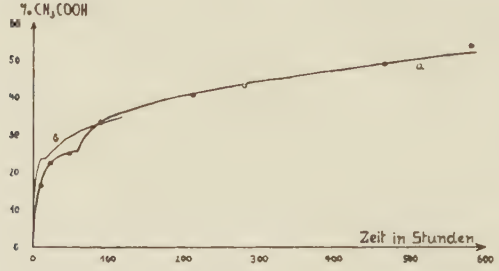

Fig. 11.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 18-proz. wässeriger Natronlauge vorbehandelte Baumwolle. Temp. 102°.

Diese Reaktion ist von der Temperatur stark abhängig, und es stellt sich je nach ihrer Höhe ein Grenzwert mit konstantem Acetylgehalt ein. Erhitzen wir z. B. in einem elektrisch beheizten Wasserthermostaten, wie er zum Studium der Kinetik chemischer Reaktionen verwendet wird, genau gleich vorbehandelte Baumwolle mit ebenfalls der 20- bis 30-fachen Menge an Essigsäure-anhydrid, so sehen wir deutlich, dass die Kurve der Essigsäuregehalte einem Werte von etwa 18% zustrebt. Damit dürfte die immer wiederkehrende Annahme[1]), zur Erreichung des Triacetates sei ohne Anwendung von Katalysatoren eine erhöhte Temperatur grundsätzlich nicht nötig, widerlegt sein. (Fig. 12, Tab. 11.)

Tabelle 11.

Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %
1	3,42	48	13,02
2	5,71	176	15,46
4	6,98	293	16,31
7	8,50	457	17,02
12⅓	9,98		

[1]) *Hess*, B. **61**, 1461 (1928).

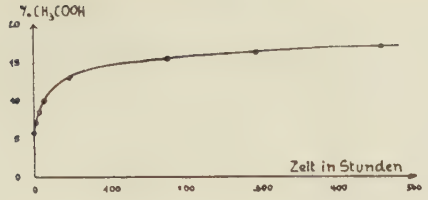

Fig. 12.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 18-proz. wässeriger Natronlauge vorbehandelte Baumwolle. Temp. 40°.

Versuchsreihe:

Hier wird die Verbandwatte genau gleich wie bei der vorhergehenden behandelt, nur dass anstatt 18-proz. 40-proz. Natronlauge verwendet wird. (Fig. 13a, Tab. 12a.)

Tabelle 12a.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
4	17,71
8	19,80
16,5	24,03
27,5	27,22
194	45,69
413	54,22

Als Vergleich ist die Veresterungskurve von mit 10-proz. wässeriger Lauge vorbehandelter Viskose beigefügt. (Fig. 13b, Tab. 12b.)

Tabelle 12b.

Zeit Stunden	Essigsäuregehalt in %
10	21,9
210	43,8
396	51,5

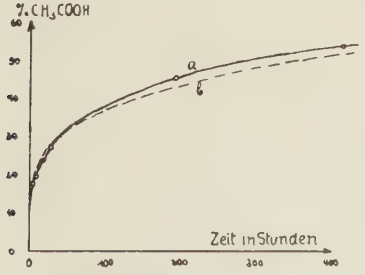

Fig. 13.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 40-proz. NaOH vorbehandelte Baumwolle. Temperatur 102°.

a) ———— Verbandwatte.
b) ····· Viskose (mit 10-proz. NaOH vorbehandelt).

Der Beginn der Gelatinierung zwischen 40—45-proz. Essigsäure fällt, wie wir später sehen werden, mit der gänzlichen Unanfärbbarkeit durch substantive Farbstoffe zusammen. Die $COCH_3$-Gruppen sind für die Löslichkeit verantwortlich zu machen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht andere Mittel bestehen, um die Hydroxylgruppen zu aktivieren, ähnlich wie es die Natronlauge vermag.

Hess und *Smith*[1]) fanden, dass die bisher für schwierig gehaltene Acetylierung der Stärke nach tagelanger Vorquellung mit Pyridin, das 20% Wasser enthält, beim Zugeben eines Gemisches von Pyridin-Essigsäure-anhydrid in relativ kurzer Zeit bei Raumtemperatur bis zum Triacetat verläuft. Ähnliche Effekte konnten bis jetzt bei der Cellulose nicht festgestellt werden. Wenn es jedoch gelingen sollte, die Cellulose in Pyridin zu quellen, so muss prinzipiell dieselbe Beschleunigung der Acetylierungsgeschwindigkeit auftreten.

Folgender Versuch mag diese Annahme rechtfertigen.

Man löst bei 40° während 24 Stunden technische Acetyl-cellulose mit einem Essigsäuregehalt von 54% (±0,5%) in Pyridin, das 10% Wasser enthält. Dann giesst man langsam die dreifache Gewichtsmenge an Essigsäure-anhydrid hinzu, wodurch Erwärmung eintritt. Nach abermaligem 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird die Lösung in einen grossen Überschuss von 60—70° heissem Wasser eingetragen. Die Acetyl-cellulose fällt ausserordentlich fein aus und wird zur Vermeidung von Verseifung sehr rasch abgenutscht. Das ausgewaschene und getrocknete Produkt zeigt einen Essigsäuregehalt von 63,4%. Pyridin hat also die Eigenschaft, die Hydroxylgruppen, und zwar alle drei (eventuell noch mehr), pro Glucoserest zu aktivieren.

Diese Funktion ist nicht als Folge der Quellung im Sinne einer Oberflächenvergrösserung oder erhöhter Dispergierung, sondern als ganz spezifisch anzusehen. Denn lösen wir von derselben Acetyl-cellulose in Aceton und geben ein gleiches Volumen Eisessig oder Essigsäure-anhydrid hinzu, so verändert sich nach 24stündiger Einwirkung der Essigsäuregehalt kaum. Mit Eisessig nimmt er ab auf 52,0%, dagegen mit Essigsäure-anhydrid ist er nahezu gleich geblieben, 54,8% (die technische Acetyl-cellulose hat 54% ± 0,5%).

Guanidin, eine sehr starke einsäurige organische Base, kann, wie das *Lilienfeld*[2]) vorgeschlagen hat, in 20- bis 30-proz. wässeriger Lösung direkt als Lösungsmittel für Cellulose verwendet werden. Vielleicht liegt in dieser Eigenschaft das Entsprechende zu der Quellung von Stärke in Pyridin.

C. Die Veresterung von regenerierter Cellulose.

1. Einwirkung von Eisessig.

Bei allen Versuchen mit Viskose tritt bei längerem Erhitzen mit Eisessig Hydrolyse ein. Diese scheint jedoch von nicht merklichem Einflusse weder auf die Acetylierungsgeschwindigkeit noch auf den Veresterungsgrad zu sein. Die Fasern erweisen sich nach dem Auswaschen als brüchig und zerfallen leicht.

Malm und *Clark* erhalten bei der Behandlung von lufttrockener Viskose in 20- bis 30-fachem Überschuss von Eisessig bei leichtem Sieden folgende Werte (Tab. 13, Fig. 14):

[1]) *Hess* und *Smith*, B. **62**, 1619 (1929).
[2]) *Lilienfeld*, D. R. P. 443095 (1927).

Tabelle 13.

Zeit in Stunden	Acetylrestgehalt in %
24	10,2
48	11,6
96	14,5
200	20,0
300	21,2
400	22,2
500	22,3

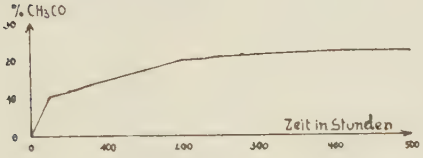

Fig. 14.
Behandlung von Viskoseseide in siedendem Eisessig.

Versuchen wir eine erste Stufe, wie sie bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Baumwolle eintritt, im Verlaufe der Behandlung der Viskose mit Eisessig zu zeigen, so gelingt uns das nicht.

Lufttrockene Viskose in Form von Titriersträngchen wird mit der 20- bis 30-fachen Menge Eisessig auf 100° erhitzt (Fig. 15, Tab. 14):

Tabelle 14.

Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %
2	2,92	14	8,22
4	4,32	16	8,61
6	4,70	18	9,37
8	6,22	22	10,00
10	6,49		
12	7,81		

Fig. 15.
Einwirkung von Eisessig auf Viskoseseide. Temp. 100°.

Führen wir die genau gleiche Behandlung durch nur mit dem Unterschiede, dass wir vorher auf die Viskose eine Minute lang 10-proz. Natronlauge einwirken lassen, so bemerken wir kaum einen Unterschied. Selbstverständlich wird die Seide zuerst mit Wasser alkalifrei gewaschen, dann zentrifugiert und durch viermaliges Kneten in frischem Eisessig das restierende Wasser noch verdrängt (Fig. 16, Tab. 15).

Tabelle 15.

Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %
20	10,20
50	14,75
100	18,25
200	20,86
500	23,78

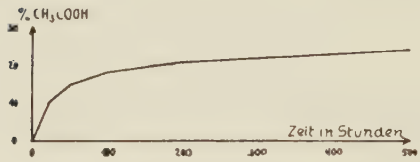

Fig. 16.

Einwirkung von Eisessig auf mit 10-proz. wässeriger Natronlauge vorbehandelte Viskose. Temp. 100°.

Eine Erklärung sowohl dafür, dass die Alkalivorbehandlung keinen Einfluss hat, als auch dafür, dass keine erste Stufe gebildet wird, fehlt noch vollkommen. Es spielen hier eben neben der Acetylierung noch eine ganze Zahl von Erscheinungen, wie Verseifung, Wassergehalt usw. eine wesentliche Rolle.

2. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid.

Essigsäure-anhydrid wirkt auf Viskose genau gleich wie auf Baumwolle, nur dass die Reaktionszeit bis zur Erreichung des Triacetats bedeutend verkürzt ist. Versuchsreihe:

Lufttrockene Viskose wird direkt mit der 20- bis 30-fachen Menge Essigsäureanhydrid vermengt und auf 100° erhitzt. Hier werden die einzelnen Proben wiederum zuerst in Eisessig, um eine beginnende Verseifung zu vermeiden, und nachher in destilliertem Wasser gewaschen. (Fig. 17, Tabelle 16.)

Tabelle 16.

Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %
2	2,03	432	16,57
50	6,15	582	35,61
100	5,33	617	44,65
148	5,93	650	48,63
200	7,68	721	54,02
268	11,22	840	56,59
355	14,42		

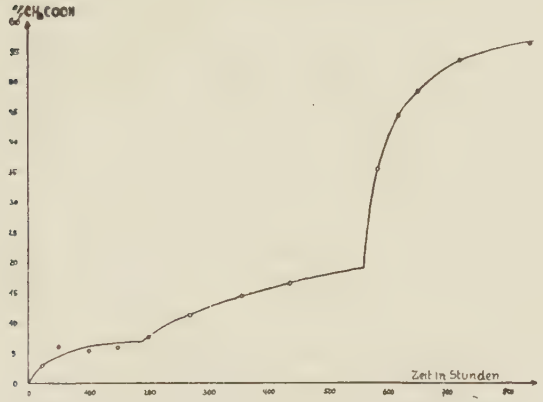

Fig. 17.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Viskose. Temp. 100°.

Entsprechend der grösseren Reaktionsfähigkeit der Viskose setzt auch die abbauende Wirkung erhöhter Temperaturen, die man zur Beschleunigung der Veresterung anwendet, schon nach 130—150 Stunden so stark ein, dass die Acetylierung nicht mehr verfolgt werden kann. Damit geht Hand in Hand ein beträchtliches Loslösen von Celluloseteilchen von der Oberfläche der Faser (Fig. 18, Tab. 17):

Tabelle 17.

Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %
0	1,95	34	7,81
4	3,76	52	7,77
12	4,63	111	18,22
25	7,23	129	19,78

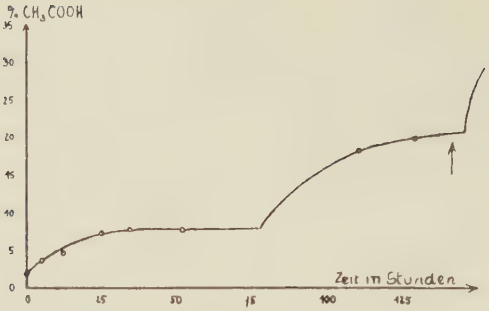

Fig. 18.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid bei Siedetemperatur auf Viskose.

3. Acetylierung durch Eisessig und Essigsäure-anhydrid.

Durch Kombination von Eisessig und Essigsäure-anhydrid als Acetylierungsgemisch wird einerseits erreicht, dass die Bildung von Wasser als ein die Veresterung hemmendes Agens vermieden wird, und andererseits die schwache hydrolytische Wirkung des erhitzten Eisessigs eine starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Man darf hier den Eisessig selbst schon als sauren Katalysator auffassen und ihn für die rasche Überwindung der zwischen den Cellulosekomplexen herrschenden Nebenvalenzen verantwortlich machen. Je stärker ein Katalysator wirkt, um so undeutlicher werden die einzelnen Stufen. Inwieweit oder ob überhaupt hier Sprengungen von Sauerstoffbrücken mitwirken, kann bis jetzt nicht entschieden werden. Versuchsreihe:

22 g luftfeuchte Viskose wird mit 330 g Eisessig (99.8% Essigsäure) und 60 g Essigsäure-anhydrid gemischt. Diese letzteren 60 g sollen sämtliches Wasser, das während der Reaktion auftritt oder schon vorher als Feuchtigkeit in der Faser enthalten ist, aufnehmen, damit diese Komponente während des ganzen Acetylierungsverlaufes nie zur Geltung kommen kann. Der Wassergehalt setzt sich zusammen aus:

Faserfeuchtigkeit	2,200 g
Wassergehalt des Eisessigs	0,660 g
und des sich bei der Veresterung bildenden Wassers	7,331 g
Total	10,190 g.

Es benötigen nun 10,190 g Wasser 57,73 g oder rund 60 g Essigsäure-anhydrid. Das Gemisch wird zum leichten Sieden (122°) erhitzt. Schon nach der kurzen Zeit von 20 Stunden wird die Seide brüchig und zerfällt beim Auswaschen leicht. Im Aussehen wie Glanz, Farbe usw. ist sie jedoch absolut unverändert geblieben. Nach 50 Stunden tritt beträchtliche Gelatinierung ein. (Fig. 19a, Tabelle 18.)

Tabelle 18.

Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %
2	8,98	15	33,10
4	13,71	25	39,82
6	15,23	49	47,70
8	16,70	73	51,01
11	27,85	106	54,80

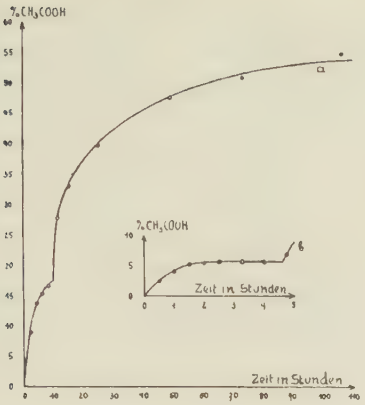

Fig. 19.

a) Behandlung von Viskose mit Eisessig und Essigsäure-anhydrid bei einer Temperatur von 122°.
b) Bei 70°.

Ob die Reaktion auch über die erste Stufe verläuft, musste bei niederen Temperaturen untersucht werden, und in der Tat zeigte sich unter genau denselben Bedingungen bei einer Temperatur von nur 70° eine sehr deutliche Acetylierungsverzögerung, wie wir sie als Wirkung der ersten Stufe schon oft kennen gelernt haben (Fig. 19b, Tab. 19):

Tabelle 19.

Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %
0,5	2,48	2,5	5,61
1,0	3,96	3,25	5,68
1,5	5,26	4,0	5,45
2,0	5,30	4,75	7,05

4. Wirkung der Vorbehandlung durch Natronlauge auf die Acetylierung.

Lässt man auf die Viskose während der Dauer von einer Minute 2-proz. Natronlauge einwirken, so fällt bei der Acetylierung die erste Stufe weg. Deren Hydroxylgruppen sind also vollständig und diejenigen der zweiten Stufe teilweise aktiviert, ähnlich wie das die 18-proz. Lauge bei der Baumwolle vermag. Versuchsreihe:

Luftfeuchte Viskose wird in der angegebenen Weise mit Natronlauge behandelt, dann mit destilliertem Wasser alkalifrei gewaschen, zentrifugiert und die noch restierende Feuchtigkeit durch mehrmaliges Kneten in Eisessig und Essigsäure-anhydrid verdrängt. Nachher erhitzt man das so vorbehandelte Produkt mit der 20- bis 30-fachen Menge Essigsäure-anhydrid auf 100°. (Fig. 20a und b, Tabelle 20.)

Tabelle 20.

Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %
2,5	15,7	23,5	31,6
5	18,27	49	36,3
7,5	20,84	97	46,1
10	21,60	136	53
12,5	21,25	172	55
15	23,8	245	59,3

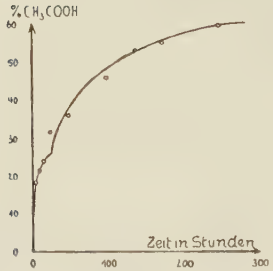

Fig. 20a.

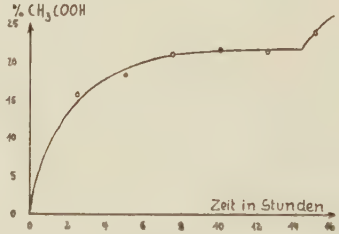

Fig. 20b.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 2-proz. NaOH vorbehandelte Viskose. Temp. 100°.

Nach 245 Stunden ist die Viskose fast völlig gelöst. Das Reaktionsgemisch wird in einen sehr grossen Überschuss von 60—70° heissem Wasser gegossen und die gefällte Acetyl-cellulose rasch abgenutscht, ausgewaschen und im Heizschrank bei 40° getrocknet. Zur Bestimmung des Essigsäuregehaltes wurde die Masse in einer Porzellankugelmühle zu einem sehr feinen Pulver vermahlen.

Der Anfang der Reaktion ist auch auffallend unempfindlich gegen Temperaturunterschiede. Denn als wir bei 20° eine Veresterung unter den gleichen Bedingungen vornahmen, um ganz sicher zu sein, dass die unterste Stufe weggefallen ist, fanden wir eine ähnliche Geschwindigkeit vor. (Fig. 21, Tabelle 21.)

Fig. 21.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 2-proz. wässeriger Natronlauge vorbehandelte Viskose. Temp. 20°

Tabelle 21.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
0,5	8,28
1	9,66
1,5	11,08
2,5	12,75

Untersuchen wir noch der Vollständigkeit halber den Einfluss von Natronlauge und Pyridin bei der Veresterung im Faserverbande, wie sie *Hess*[1]) durchgeführt hat. Zu welchem Zwecke ein Gemisch von einem Mol auf zwei Mole Pyridin verwendet wird, ist zunächst nicht ohne weiteres ersichtlich. Ist es doch nicht zu erwarten, dass wasserfreies Pyridin im angegebenen Verhältnis mit Essigsäure-anhydrid gemischt, eine ähnliche Wirkung ausübe wie wasserhaltiges Pyridin. Messen wir jedoch den Durchmesser der vorbehandelten Faser, so finden wir, dass eine auffallend starke Quellung von 70—80% gegenüber der unbehandelten, trockenen Faser zurückgeblieben ist. Daran kann nun allerdings nur das Pyridin schuld sein, sonst wäre es nicht möglich, bei Temperaturen von 45—70° mit verdünntem Essigsäure-anhydrid in fast gleichen Zeiten dasselbe Produkt zu erhalten, wie es sich aus mit 10-proz. Natronlauge vorbehandelte Viskose beim Erhitzen mit reinem Essigsäure-anhydrid auf 100° und mehr ergibt.

Als weitere Eigentümlichkeit zeigt sich bei den Versuchen von *Hess* die Unlöslichkeit der bis zum Triacetat veresterten Faser im Pyridin-Essigsäure-anhydridgemisch. Genau dasselbe beobachtet man in reinem Essigsäure-anhydrid; erst zwischen 55% und 60% Essigsäuregehalt tritt Lösung ein, vorher beobachten wir nur mehr oder weniger starke Quellung.

Pyridin zur Vermeidung von Hydrolyse zuzugeben, ist nach allen unseren Untersuchungen nicht nötig, es bleibt also nichts anderes übrig, als dessen Fähigkeit, elektrostatisch zu quellen, als ausschlaggebend für dessen Beimischung anzunehmen. Versuchsreihe:

Viskose wird während 30 Minuten in 2-n. NaOH gelegt, ausgewaschen, bis die alkalische Reaktion verschwindet, abzentrifugiert und das übrig bleibende Wasser durch mehrmaliges Behandeln mit wasserfreiem Pyridin verdrängt. Letzteres kann auch durch ein Gemisch von Alkohol und Aceton ersetzt werden. Nachher wird die Faser noch einmal zentrifugiert und in ein Gemisch von 10 Teilen Essigsäure-anhydrid und 16 Teilen Pyridin gegeben (z. B. 16,5 g Viskose in 82,5 g Essigsäure-anhydrid und 131,9 g Pyridin). Zur völligen Durchdringung wird das Gemisch 3 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und nachher in einen Heizschrank von 49° gestellt. (Fig. 22, Tabelle 22.)

Tabelle 22.

Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäure-gehalt in %
1	26,33	27,5	39,43
2	28,96	43,5	41,40
4	29,96	90,5	44,32
9	34,03	172	49,15
18	37,04		

[1]) *Hess*, B. **61**, 1460 (1928).

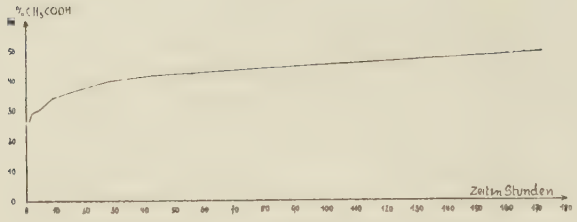

Fig. 22.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 2-n. Natronlauge vorbehandelte Viskose. Temp. 49°.

Die Kurve Fig. 22 zeigt bei 28% noch ganz schwach die zweite Stufe der Acetylierung.

Die Anfärbbarkeit der einzelnen Proben mit substantiven Farbstoffen — als Beispiel wurde Chloraminreinblau FF (Sandoz A.-G.) gewählt — nimmt gleichmässig ab und verschwindet bei einem Essigsäuregehalt von 42—44% völlig. Bei ähnlichen Werten liegt die beginnende Gelatinierung in Essigsäure-anhydrid und das Verschwinden der Quellung der Faser im Wasser. Ein Zusammenhang wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht.

Durchmesserzunahme (Quellung) in Prozenten nach Einwirkung von destilliertem Wasser während 2 Minuten:

Essigsäuregehalt in %	Quellung in %	Zeit in Stunden
34,03	21,5	9
41,41	15,5	43,5
44,32	6	90,5
49,15	1	172

Dass die Farbstoffadsorption und die Quellung schon vor der Erreichung des Triacetats Null wird, mag darauf zurückgeführt werden, dass eine bestimmte Anzahl von Hydroxylgruppen nötig ist, um überhaupt diese Effekte hervorrufen zu können.

Durch Anwendung einer möglichst starken Quellung von Viskose, wie sie durch Behandlung mit 10-proz. wässeriger Natronlauge hervorgerufen wird, wird die Geschwindigkeit, mit der sich das Triacetat bildet, noch erhöht. In ungefähr 350 Stunden ist die Acetylierung vollständig. Selbstverständlich ist nach dieser Zeit die Faser auch aufgelöst. Versuchsreihe:

Die Viskosesträngchen werden während einer Minute in eine 10-proz. Natronlauge eingelegt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und zentrifugiert. Die Einwirkungsdauer der Lauge ist natürlich beträchtlich länger, da das Alkali nur äusserst langsam vollständig aus der Faser entfernt werden kann. Die weitere Behandlung ist die übliche bei 100°. (Fig. 23, Tabelle 23.)

Tabelle 23.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
10	21,91
57	41,65
93	49,42
148	54,43
348	63,20

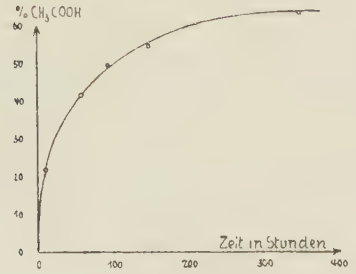

Fig. 23.
Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 10-proz. wässeriger NaOH-Lösung mercerisierte Viskose. Temp. 100°.

Es sei noch erwähnt, dass die Fasern bei einzelnen Proben beträchtlich an Festigkeit gegenüber der unbehandelten zugenommen haben.

5. Veresterung bei Gegenwart von Katalysatoren.

Über die Acetylierung von Baumwolle mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid gibt *Ost*[1]) an, dass das Zinkchlorid bei einer Temperatur von 10—20° fast nur veresternd und wenig spaltend wirke. In der Wärme jedoch steigt die gleichzeitige Spaltung durch Acetolyse erheblich. Bei 60—70° erhält man schon nach 8 Stunden ein Triacetat, bei 10—20° dehnt sich die Reaktionsdauer auf einige Wochen aus. Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose reagieren bedeutend rascher. Wie die Reaktion verläuft, darüber sagen die Untersuchungen von *Ost* nichts aus. Auch über das Verhalten von regenerierter Cellulose gegen Zinkchlorid ist nichts bekannt. Versuchsreihe:

19,8 g bei 80° während zwei Stunden getrocknete Viskose (höhere Temperaturen sind nicht zulässig, weil dadurch die Reaktionsfähigkeit sehr stark herabgesetzt werden kann) werden in eine Lösung von 20 g Zinkchlorid in 100 g Eisessig gegeben. Zum Trocknen wird das Zinkchlorid geschmolzen, nachher pulverisiert und warm in Eisessig eingetragen. Zu dem Gemisch wird portionenweise 100 g Essigsäure-anhydrid zugegeben und das Ganze in einem Kolben in einem elektrisch beheizten Wasserthermostaten auf 30° gehalten. Bei der Verseifung der einzelnen Proben finden wir, dass sozusagen keine Acetylierung — wenigstens nicht in der Faser — stattgefunden hat. (Fig. 24, Tabelle 24.)

[1]) *Ost*, Z. angew. Ch. **25**, 1469 (1912); **32**, 67 (1919).

Tabelle 24.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
26	1,3
50,5	1,2
70	1,8
164	2,6
283	2,9

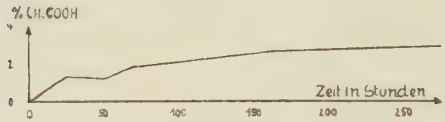

Fig. 24.
Einwirkung von Eisessig, Essigsäure-anhydrid und $ZnCl_2$ als Katalysator auf Viskose. Temp. 30°.

Von der Oberfläche der Faser nach der Mitte fortschreitend findet eine Hydrolyse und damit Hand in Hand gehend ein Ablösen kleinster Teilchen statt, die dann entsprechend der erhöhten Reaktionsfähigkeit dieser Hydrocellulose in relativ kurzer Zeit in das Triacetat übergeführt werden. Zinkchlorid in Eisessig und Essigsäure-anhydrid gelöst, vermag, ähnlich wie alkoholische Natronlauge, nicht in die Faser einzudringen. Es wäre jedoch auch denkbar, dass an der Oberfläche eine Veresterung bis zum Triacetat stattfände und dieses, von der Faser weggelöst, so die Möglichkeit zu weiterer Veresterung schaffen würde.

Schwefelsäure an Stelle von Zinkchlorid als Katalysator angewandt zeigt ähnliche Effekte. Die Faser nimmt langsam, fast stetig an Gewicht ab, verliert ihren Glanz und wird äusserst fein und weich. Eine Quellung oder Gelatinierung tritt nicht ein. Der Essigsäuregehalt bleibt lange Zeit bis zu einem äusserst feinen Titer der Faser konstant und steigt erst, wenn deren Gewicht auf 10—15% des ursprünglichen gesunken ist, logischerweise etwas an. Die abgelösten Teilchen gehen wiederum rasch in Triacetat über und werden dann durch längere Einwirkung der Schwefelsäure langsam abgebaut, was sich in einem erhöhten Essigsäuregehalt der ausgefällten Acetyl-cellulose kundtut. So haben wir in der Lösung nach z. B. 121 Stunden ein Gemisch, und dieses Mal ist es ein wirkliches Gemisch verschieden stark abgebauter Cellulosen mit entsprechend verschiedenem Essigsäuregehalt, das einen mittleren Acetylgehalt von 68,3% besitzt. Versuchsreihe:

51,5 g bei 80° während 2 Stunden getrockneter Viskose werden in ein Gemisch von der achtfachen Gewichtsmenge an Eisessig. 412 g, und der fünffachen Menge an Essigsäure-anhydrid, 257,5 g, gegeben. Diesem Gemisch wird vorher noch 1% konz. Schwefelsäure zugegeben, auf die Gewichtsmenge des Anhydrids berechnet. Es ist wichtig,

dass diese vor dem Eingeben der Viskose völlig gelöst ist. Das Ganze wird wiederum in einem Kolben im Wasserthermostaten auf 30° gehalten. (Tab. 25 und 26, Fig. 25.)

Tabelle 25.

Mittleres Viskose-gewicht in g	Zeit in Stunden	Mittleres Viskose-gewicht in g	Zeit in Stunden
1,7276	0	0,7486	48
1,4730	4	0,6366	71
1,4111	9	0,4664	96
1,4017	11	0,3180	121
1,2868	25	0,2585	151
1,2258	30	0,1882	198

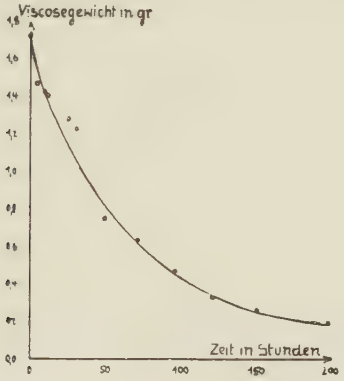

Fig. 25.

Gewichtsabnahme von Viskose in einem Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 bei 30°.

Tabelle 26.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
0,5	1,79
1	2,31
1,5	2,34
2,5	2,22
17	2,31
48	1,79
198	8,82

Die Erscheinungen der Hydrolyse überlagern hier den reinen Acetylierungsvorgang so stark, dass es nicht möglich ist, über dessen Verlauf bei Anwesenheit saurer Katalysatoren etwas auszusagen.

D. Die Kinetik der Veresterung.

Wir haben in der Acetylierung von Cellulose eine topochemische Reaktion vor uns, d. h. eine Reaktion, die nicht nur eine Funktion des molekularen Aufbaues und der Natur des Stoffes ist, sondern auch von den morphologischen und chemischen Bildungsbedingungen abhängt[1]). Da also richtende Kräfte bei der Ausbildung der Faser (bei der Viskose ist es der Zug in der Kettenachse) die Verantwortung für die Orientierung der verschiedenen Bindungskräfte tragen, muss auch der Verlauf von Reaktionen, die die Cellulose einzugehen vermag, unter diesem Gesichtspunkt behandelt werden. Leider ist jedoch das topochemische Prinzip noch zu wenig ausgebaut, um jetzt schon daraus Schlüsse auf den Verlauf irgendwelcher Reaktionen ziehen zu können.

Eine lokalisierte, örtlich festgelegte Reaktion erfolgt unter anderen Bedingungen, als wenn alle Teilnehmer in Lösung oder in Gasen homogen gemischt sind. Nur im letzten Falle kann man von einer mono-, di- oder trimolekularen Reaktion sprechen.

Wichtig ist jedoch vorerst die Entscheidung, ob wir es mit einem homogenen Durchdringen der Faser durch die verwendeten Reaktionsteilnehmer zu tun haben, oder ob der Vorgang heterogen verläuft, d. h. von der Oberfläche der Micellen langsam ins Innere dringt, also ihr proportional wäre. Hier würden sich zuerst die an der Oberfläche des Krystalliten liegenden Hydroxylgruppen (*Meyer* und *Mark* nehmen 40—50% an) verestern und nachher eine Geschwindigkeitsabnahme proportional dem Eindringen des Veresterungsmittels zu konstatieren sein. Wäre die erste Stufe unserer Reaktion damit im Zusammenhange, so drängte sich die Annahme auf, dass $^1/_{12}$ aller OH-Gruppen auf der Oberfläche der Micellen gelegen seien. Es ist deshalb als sicher anzunehmen, dass eine homogene Durchdringung der Krystallite stattfindet. Die Säure tritt also durch Diffusion in das Gitter ein und löst sich in ihm.

Weil die Durchdringung homogen ist, werden Formulierungen der Kinetik der Acetylierung, sofern solche überhaupt nötig sind, natürlich einfacher, als wenn die Oberfläche der Micellen in einer entsprechenden Gleichung berücksichtigt werden müsste.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde die Quellung der Viskoseseide in wässeriger Natronlauge als Faserdurchmesserzunahme gemessen. Es entsteht eine Kurve, die drei Maxima zeigt. Das erste entspricht der Additionsverbindung $(C_6H_{10}O_5)_4NaOH$, das zweite einer solchen von $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$; das dritte dagegen stellt keine neue Additionsverbindung dar, sondern enthält immer noch ein Mol NaOH auf zwei Mole $C_6H_{10}O_5$. Eine Verbindung $(C_6H_{10}O_5)$ NaOH, wie sie die Baumwolle mit 35-proz. wässeriger Natronlauge zu bilden vermag, konnte für Viskose nicht nachgewiesen werden.

[1]) *Kohlschütter*, Helv. **12**, 520 (1929).

2. Eine ähnliche Quellungskurve ergibt die im allgemeinen viel stärker quellende Kupferoxydammoniakseide. Ein drittes Maximum konnte hier nicht gefunden werden.

3. Im weiteren wurde die Einwirkung von Eisessig und Essigsäure-anhydrid oder eines Gemisches beider bei erhöhter Temperatur einerseits auf Baumwolle und andererseits auf Viskose untersucht; dabei wurde speziell die Reaktion in ihrem zeitlichen Verlaufe verfolgt und versucht, wohldefinierte Acetatstufen als Zwischenverbindungen nachzuweisen.

4. In Übereinstimmung mit den Messungen von *Malm* und *Clark* wurde gefunden, dass beim Erhitzen von Baumwolle in Eisessig auf Siedetemperatur nach ca. 500 Stunden ein Grenzwert erreicht wird, mit einem Essigsäuregehalt der Faser, der fast genau der Verbindung $(C_{24}H_{39}O_{20})(COCH_3)$ entspricht.

5. Eine Vorbehandlung der Baumwolle durch 18-proz. oder 40-proz. wässerige Natronlauge, wodurch vorübergehend die Additionsverbindungen $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ und $(C_6H_{10}O_5)$ NaOH gebildet werden, bewirkt, wie wir ebenfalls übereinstimmend mit *Malm* und *Clark* nachweisen konnten, dass die Baumwolle mit Eisessig von 100° behandelt, eine neue Grenzverbindung $(C_6H_9O_5)(COCH_3)$, die ebenfalls etwa nach 500 Stunden erreicht wird, zu bilden vermag. Dieser Grenzwert entspricht dem Monocellulose-acetat.

6. Mit Essigsäure-anhydrid von 100° als einem praktisch nicht hydrolysierenden Agens gelingt es jedoch, die Baumwolle ohne Katalysator in das Triacetat überzuführen. Die Acetylierungskurve weist nun aber zwei Verzögerungen oder Knickpunkte bei einem Essigsäuregehalt der Faser von 6,5% bzw. 22,5% auf. Diese beiden Zahlen stehen in engem Zusammenhange mit den Grenzwerten $(C_{24}H_{39}O_{20})(COCH_3)$ und $(C_6H_9O_5)(COCH_3)$.

7. Die Acetylierung von Cellulose verläuft also in drei zeitlich aufeinanderfolgenden Stufen. Die erste strebt dem Grenzwert $(C_{24}H_{39}O_{20})(COCH_3)$ zu. Bevor dieser jedoch ganz erreicht ist, wird er von der zweiten überlagert, die den Grenzwert $(C_6H_9O_5)(COCH_3)$ zu erreichen sucht; dieser wird wiederum nicht ganz erreicht, sondern von der dritten Stufe etwas überlagert, die dann gleichmässig, d. h. ohne Verzögerung bis zum Triacetat fortschreitet.

8. Durch Vorbehandlung der Baumwolle mit 18-proz. wässeriger Natronlauge verschwindet bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid bei 100° in der Acetylierungskurve die erste Stufe vollständig; die zweite prägt sich weniger stark aus, und wird auch rascher durchlaufen, die dritte dagegen bleibt unverändert. 40-proz. wässerige Natronlauge ändert den Gang der Acetylierung insofern, als dadurch auch noch die zweite Stufe vollständig zum Verschwinden gebracht wird.

9. Viskose erweist sich im Vergleich zu Baumwolle gegenüber Essigsäure-anhydrid von 100° etwa doppelt so reaktionsfähig und wird ebenfalls in denselben drei zeitlich aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen bis zum Triacetat verestert. Die erste Stufe liegt bei einem Essigsäuregehalt der Faser von 6,5%, die zweite bei einem solchen von 19,5%.

10. Vorbehandlung mit 2-proz. bzw. 10-proz. wässeriger Natronlauge vermögen die Viskose in ähnlicher Weise, wie das durch 18-proz. oder 40-proz. Natronlauge bei Baumwolle erreicht wird, gegenüber Essigsäure-anhydrid reaktionsfähiger zu machen. Die erste Stufe fällt weg und die zweite erscheint schwach, bzw. auch die zweite fällt ganz weg und nur die dritte bleibt unverändert erhalten.

11. Nur mit Eisessig erreichen wir bei Viskose einen Grenzwert, der dem Monoacetat entspricht. Die erste Stufe lässt sich wider Erwarten nicht nachweisen, und es zeigt sich auch, dass dieser Grenzwert durch vorangehende Mercerisierung der Viskose mit wässeriger Natronlauge nicht verändert wird. Gibt man jedoch so viel Essigsäure-anhydrid zu, dass während der Reaktion nie Wasser zugegen sein kann, so findet man, dass die Veresterung bei 122° sehr rasch verläuft, so dass in 150—160 Stunden das Triacetat erreicht wird. Die drei Stufen sind, wenn auch etwas weniger ausgeprägt, noch recht deutlich vorhanden.

12. Die in der Technik üblichen Acetylierungsgemische, bestehend aus Essigsäure, Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid bzw. Schwefelsäure vermögen die Viskosefaser nicht zu durchdringen. Von ihrer Oberfläche werden kleinste Teilchen durch Hydrolyse abgelöst und diese stellen dann ein Gemisch von mehr oder weniger acetylierten Cellulosen dar. Die Faser selbst wird somit nicht verestert.

13. Ähnlich wie Lauge wirkt wasserhaltiges Pyridin als organische Base auf Cellulose. In ihm gelöste technische Acetyl-cellulose (Essigsäuregehalt 54%) wird durch Essigsäure-anhydrid bei Raumtemperatur sehr rasch in das Triacetat übergeführt.

Lebenslauf.

Ich, Werner Eduard Hagenbuch, gebürtig aus Aarau, wurde am 10. September 1905 als Sohn des Ingenieurs Hermann Hagenbuch und seiner Gattin Emma geb. Hofstetter in Baden (Kt. Aargau) geboren. Ich besuchte dort die Gemeinde- und Bezirksschule und nachher die technische Abteilung der Kantonsschule in Aarau, wo ich mir im Herbst 1924 das Maturitätszeugnis erwarb.

Daraufhin war ich bis zum Herbst 1928 an der Eidg. Techn. Hochschule, Abteilung für Chemie, in Zürich immatrikuliert. Während dieser Zeit hörte ich Vorlesungen und besuchte Praktika bei den Herren Professoren: Treadwell, Staudinger, Kuhn, Niggli, Rudio, Scherrer, Bosshard, Fierz, Baur, Eder, Wiegner, v. Gonzenbach, Kummer, Baragiola und Böhler. Im Herbst 1925 bestand ich die erste Vordiplomprüfung.

Im Oktober 1928 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. A. L. Bernoulli im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel meine Dissertation und beendete diese anfangs Mai 1930. Während der Dauer dieser Arbeit bekleidete ich zuerst die Stelle eines III. und später eines II. Assistenten und besuchte noch Vorlesungen und Praktika bei den Herren Professoren und Dozenten: Bernoulli, Hagenbach, Reinhard, Fichter, Schmid und Bürki.

Allen meinen Lehrern möchte ich hier noch den besten Dank aussprechen.